ORSAY
Série A
N° d'ordre

1184

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Yves ROINEL

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU FLUORURE DE CADMIUM SEMI-CONDUCTEUR, PAR RESONANCE MAGNETIQUE

Soutenue le 19 novembre 1973, devant la Commission d'Examen

MM.	FRIEDEL	Président
	COHEN-TANNOUDJI	Examinateurs
	ABRAGAM	
	WINTER	
	GOLDMAN	

ORSAY
Série A
N° d'ordre

1184

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Yves ROINEL

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU FLUORURE DE CADMIUM SEMI-CONDUCTEUR, PAR RESONANCE MAGNETIQUE

Soutenue le 19 novembre 1973 , devant la Commission d'Examen

MM.	FRIEDEL	Président
	COHEN-TANNOUDJI	Examinateurs
	ABRAGAM	
	WINTER	
	GOLDMAN	

UNIV.
LEIDEN
BIB.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Monsieur A. ABRAGAM qui m'a accueilli dans son laboratoire, et Monsieur J. WINTER qui dirige présentement le Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique à Saclay, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, les encouragements, les suggestions, les critiques amicales qu'ils m'ont constamment prodiguées, le soin avec lequel ils ont lu le manuscrit.

Monsieur M. GOLDMAN, qui m'a suggéré le sujet de cette thèse, en a suivi le déroulement avec attention. Les longues discussions que j'ai eues avec lui, dans lesquelles il s'est montré un conseiller à la fois compétent, enthousiaste et toujours disponible, ont permis de débrouiller bien des problèmes qui paraissaient au départ inextricables.

J'ai bénéficié du support technique de Messieurs M. EISENKREMER, P. NEEL, et P. DESCHAMPS, qui, chacun dans sa partie, ont contribué grandement à la réalisation de ce travail. Les cristaux étudiés ont été fabriqués au laboratoire par Madame H. RAYNAUD, aidée par Messieurs G. GUERRIER et R. HABERT.

J'exprime également ma reconnaissance à tous mes amis de groupe de résonance magnétique, au contact desquels j'ai appris à travailler et sans l'aide desquels cette thèse n'aurait jamais vu le jour.

J'ai pu m'entretenir à plusieurs reprises avec Monsieur I. SOLOMON et divers physiciens du groupe de l'Ecole Polytechnique, dont j'ai apprécié à cette occasion l'amabilité et la clairvoyance.

Je voudrais enfin remercier l'équipe de dactylographie du Service de Physique Théorique, à qui je dois la mise en page de ce texte, et tout particulièrement Madame NGUYEN VAN NGUYEN, qui a effectué la frappe du manuscrit avec une efficacité et une gentillesse dignes d'éloges.

TABLE DES MATIERES

Pages

I - INTRODUCTION

La structure du CdF_2 et le processus de conversion 1
Revue des travaux antérieurs 2
Questions soulevées par les résultats acquis 4
But de notre travail 8
Rappel du formalisme de la masse effective 9

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1 - Généralités 12

II.2 - Résonance électronique 12

II.2.a - Considérations expérimentales 12

II.2.b - Susceptibilité électronique 13

II.2.c - Largeur de raie électronique 17

II.3 - Relaxation nucléaire des fluor 18

II.3.a - Influence de la température 19

II.3.b - Influence du champ magnétique 21

II.3.c - Relaxation des fluor en haut champ et à très basse température 22

II.4 - Polarisation dynamique des fluor 23

II.4.a - Procédure expérimentale 23

II.4.b - Interprétation des résultats 25

II.5 - Déplacement de la raie de résonance des fluor 28

II.5.a - Théorie 28

II.5.b - Méthode expérimentale 32

II.5.c - Critique de la méthode employée 33

II.5.d - Interprétation des résultats 35

II.6 - Déplacement de la raie de résonance électronique 35

II.7 - Etude des fluor anormaux 38

II.8 - Etude des cadmium 44

II.8.a - Effet Overhauser 44

II.8.b - Temps de relaxation et de polarisation 46

II.9 - Les équations couplées : Electrons - fluor - cadmium 47

III - THEORIE

III.1 - Relaxation des fluor à haute température 70

III.2 - Relaxation des fluor à basse température 72

III.2.a - Hypothèses du hopping 72

III.2.b - Relaxation nucléaire locale 75

III.2.c - Diffusion de spin 76

III.2.d - Choix du modèle de relaxation 79

III.2.e - Relaxation globale 81

III.2.f - Comparaison avec l'interaction dipolaire 85

III.2.g - Discussion 88

III.3 - Relaxation des cadmium 90

III.4 - Allure de la fonction d'onde électronique 92

IV - CONCLUSION

Appendice A 100

Appendice B 102

Appendice C 103

Appendice D 108

Références 114

Légende des figures 118

Figures 122

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552718_0033

PRINCIPALES NOTATIONS UTILISEES

a : Paramètre du réseau de fluor

a^* : Rayon de Bohr

$A(r)$: Constante d'interaction hyperfine électron-fluor : $A(r)=A_o\ e^{-2r/a^*}$

A_o : Constante d'interaction hyperfine pour les fluor proches des impuretés.

$\mathscr{A}$: Augmentation Overhauser

b : Rayon d'influence d'une impureté

b_o : Barrière de diffusion autour d'une impureté.

B : Influence du couplage électron-phonon sur le mouvement électronique : $B = E_1^2/\pi d v_s^5 \hbar^4$

C : Influence du couplage dipolaire électron-noyau sur la relaxation nucléaire locale : $1/T_1^d(r) = C/r^6$

d : Masse volumique du CdF_2 : $d = 6{,}64\ g/cm^3$

D : Coefficient de diffusion de spin

D_e : Déplacement électronique total. $D_e = \mathscr{A}\, D'_e$

D'_e : Déplacement électronique lorsque les noyaux ont leur polarisation d'équilibre thermique

D_o, D_1 : Contribution des fluor normaux, anormaux, au déplacement électronique

E : Influence du couplage scalaire électron-noyau sur la relaxation nucléaire locale : $1/T_1^s(r) = E\ e^{-4r/a^*}$

f : Facteur de fuite de la relaxation nucléaire

$f_\Omega(t)$: Fonction carrée du temps de période $2\pi/\Omega$

$f(\omega)$: Fonction de distribution du déplacement nucléaire

$F_e(\omega)$: Fonction de forme de la raie de résonance électronique en l'absence d'effet Overhauser

$F(r)$: Fonction enveloppe, dans la théorie de la masse effective

$g(\Delta)$: Fonction de distribution de la différence d'énergie entre deux sites d'impuretés voisins

H_o : Champ magnétique statique

H : Champ magnétique "vu" par les spins

H_1 : Champ tournant de radiofréquence

H_1^e : Champ tournant hyperfréquence

I : Spin du fluor ($I=1/2$) ; au paragraphe II.9 on utilisera la notation abrégée I pour $\langle I_z \rangle$

k_o : Inverse de la distance de diffusion pendant un temps de relaxation nucléaire

k_1 : Défini comme $k_1=(E/D)^{1/2}$ (Appendice C)

K : Coefficient de compensation : $K=\frac{N-n}{N}$

K_o : Constante diélectrique statique

K_1, K_2 : Spins du ^{111}Cd et du ^{113}Cd ($K_1=K_2=1/2$). Au paragraphe II.9, on utilisera les notations abrégées K_1 pour $\langle K_{1z} \rangle$ et K_2 pour $\langle K_{2z} \rangle$.

m_e : Masse réelle de l'électron

m^* : Masse effective de l'électron, au bas de la bande de conduction

n : Densité électronique

N : Densité des yttrium

N_F : Densité des fluor

N_{Cd} : Densité des ^{111}Cd ou des ^{113}Cd

r : Distance d'un spin nucléaire à la plus proche impureté

R : Distance entre les deux impuretés d'une paire yttrium neutre-yttrium ionisé

R_o : Distance moyenne entre impuretés $R_o=(3/4\pi N)^{1/3}$

R_1 : Distance moyenne entre impuretés neutres $R_1=(3/4\pi n)^{1/3}$

R_{Cd} : Distance moyenne entre ^{111}Cd ou ^{113}Cd : $R_{Cd} = (3/4\pi N_{Cd})^{1/3}$

s : Coefficient de saturation des spins électroniques $s = \frac{S_o - \langle S_z \rangle}{S_o}$

S : Spin électronique (S=1/2). Au paragraphe II.9, on utilisera la notation abrégée S pour $\langle S_z \rangle$.

t : Temps

T : Température

T_1, T_1^e : Temps de relaxation nucléaire, électronique

W : Energie de résonance de l'électron dans une paire :

$$W = \frac{2e^2}{3K_o a^*} \frac{R}{a^*} e^{-R/a^*}$$

W_e : Probabilité de transition électronique induite par l'hyperfréquence

x : Taux de conversion : $x = 1-K = \frac{n}{N}$

α_s, α_d : Grandeur de l'interaction scalaire, dipolaire, electron-noyaux

β : $1/kT$

γ_n : Rapport gyromagnétique nucléaire

γ_e : Rapport gyromagnétique électronique

Γ : Integrale de recouvrement entre deux Cd^{++} proches voisins

Δ : Différence d'énergie entre deux yttrium d'une paire

Δ^* : Largeur de la distribution $g(\Delta)$

ΔH : Knight shift, exprimé en gauss : $\Delta H = \overline{\omega}/\gamma_n$

ΔH_e : Largeur de raie électronique, en Gauss

ΔH_m : Amplitude du champ de modulation, en Gauss

$\Delta\omega_o$: Largeur de raie électronique pour un électron statique (exprimée en Hz)

$\Delta\omega_I$: Largeur de raie dipolaire des fluor

σ, ρ, η : Coefficients des équations couplées

θ : $\alpha_s^{moy}/\alpha_d^{moy}$.

λ : $4/a^*$

ξ : R_o/a^*

ξ_F, ξ_{Cd} : Augmentations Overhauser à puissance infinie

φ : Fonction d'onde électronique dans le problème à un puits de potentiel

ψ : Fonction d'onde électronique dans le problème à deux puits de potentiel

$\chi_e(\omega)$: Susceptibilité électronique hyperfréquence $\chi_e(\omega)=\chi'_e(\omega)+i\ \chi''_e(\omega)$

$\chi''_F(\omega), \chi''_{Cd}(\omega)$: Susceptibilité nucléaire radiofréquence

ω_e : Fréquence de résonance électronique

ω_n : Fréquence de résonance nucléaire

ω_1 : Déplacement de fréquence nucléaire maximal, vu par les noyaux proches des impuretés.

I - INTRODUCTION

La structure du CdF_2 et le processus de conversion

Le fluorure de cadmium peut devenir semi-conducteur lorsqu'il est dopé avec certaines impuretés trivalentes, puis réduit sous atmosphère de cadmium vers 500°C. Ce phénomène fut découvert pour la première fois par Kingsley et Prener [1] [2] [3].

Les fluor, une fois ionisés (F^-), sont aux noeuds d'un réseau cubique simple dont le paramètre a est égal à 2,725 Å. Les cadmium, qui sont deux fois ionisés (Cd^{++}), occupent le centre d'un cube de fluor sur deux, et forment donc une structure cubique à faces centrées. Pur, le CdF_2 est un solide ionique transparent. Sa résistivité à température ordinaire est de l'ordre de 10^7 Ω.cm . Le dopant, trois fois ionisé, prend la place de certains cadmium. Pour conserver la neutralité électrique, la compensation de charge des impuretés trivalentes est assurée par la présence d'un nombre égal d'ions F^- interstitiels. Un endroit tout naturel pour eux semble être le centre des cubes qui ne sont pas déjà occupés par un cadmium. Mais ces interstitiels ne se placent pas dans le voisinage immédiat du dopant, comme c'est le cas dans d'autres cristaux (par exemple CaF_2) [12]. Dopé, mais non réduit le CdF_2 est encore isolant et ses propriétés sont proches de celles du CdF_2 pur. Après réduction, sa coloration devient bleu sombre pour les échantillons les plus dopés, et la résistivité à 300 K est de l'ordre de quelques Ω.cm . Prener et Kingsley ont montré [3] que l'effet global de la réduction sous atmosphère de cadmium était de remplacer tout ou partie des fluor interstitiels par des électrons faiblement liés, qui sont responsables des phénomènes de transport et d'absorption optique. A la surface du cristal se produit la réaction :

$$Cd + 2F^- \rightarrow CdF_2 + 2e^- \quad . \qquad (1)$$

En fait, les études de conductivité ionique menées par Tan et Kramp [37] montrent que la réaction (1) s'accompagne de la création de deux lacunes de fluor près de la surface, qui émigrent ensuite vers l'intérieur du cristal et se recombinent avec deux fluor interstitiels.

Les deux électrons libérés par la réaction (1) sont attirés par les impuretés trivalentes. Mais ils ne se placent pas dans une orbite profonde de

l'impureté ; cette dernière reste donc trivalente. Cette propriété est confirmée par les expériences suivantes : Weller [4] a montré qu'il existe deux sortes de dopants : la première (Nd,Sm,Gd,Tb,Ty,Er,Tm,Yb,Lu,Y,Sc) donne effectivement un semi-conducteur après réduction ; avec la seconde (La,Ce,Pr,Eu,Li) CdF_2 reste isolant. Le fait qu'on obtienne un semi-conducteur doit donc résulter d'une compétition entre l'affinité électronique du dopant et celle du cadmium, qui est très grande. Lorsque CaF_2 , BaF_2 ou SrF_2 sont dopés et chauffés en présence de leurs métaux respectifs, on n'obtient jamais un semi-conducteur. Dans ces cristaux les impuretés deviennent divalentes. Au contraire, dans CdF_2 les impuretés restent toujours trivalentes. Weller [5] a examiné des cristaux de CdF_2 dopés à la fois avec du calcium et des impuretés du 1er groupe (Nd,Sm, etc ...). Si la concentration en calcium excède 7 à 10 % le CdF_2 reste isolant. Cependant les impuretés elles-mêmes restent trivalentes jusqu'à un dopage de 99,5 % en calcium.

En fonction de tous ces résultats, Weller présente pour l'électron faiblement lié un modèle où le dopant trivalent doit partager l'électron avec les cadmium qui l'entourent. En se bornant aux premiers voisins, ces cadmium sont au nombre de 12 ; lorsque le cristal contient environ 10 % de calcium la probabilité que l'un des 12 sites soit occupé par un calcium est proche de l'unité. Selon Weller, l'état résonant M^{3+}-$12Cd^{+}$ ne peut plus être formé, et le cristal reste isolant après réduction.

Revue des travaux antérieurs

Kosla [6] a étudié le comportement de la résistivité et de l'effet Hall du CdF_2 dopé à l'yttrium et réduit (ou "converti"). Pour la résistivité les courbes $\text{Log}\rho = f(1/T)$ sont des droites dans la région haute température ($T > 100$ K). La pente de ces droites (énergie d'activation) dépend de la concentration. Pour les échantillons les moins dopés elle est de l'ordre de 0,1 eV, alors que pour les échantillons les plus dopés elle chute à 0,02 eV. A plus basse température la résistivité varie beaucoup moins vite en fonction de la température, et même, dans certains échantillons [3-4-5 de la référence [6]], semble tendre vers une constante aux températures de l'hélium liquide. Le coefficient de Hall passe par un maximum à la température de l'azote liquide, puis décroît rapidement. Il semble que le comportement électrique reste qualitativement le même quelle que soit la concentration. En particulier, on n'observe aucune trace d'un comportement métallique (caractérisé par une quasi indépen-

dance de la résistivité vis-à-vis de la température), même dans les échantillons les plus dopés.

L'absorption optique a été étudiée de 30 cm^{-1} à 70 000 cm^{-1} [7] [8] [9] [10]. Après conversion apparaît une large bande d'absorption dans le proche infrarouge, avec un maximum vers 1300 cm^{-1}, et qui décroit vers les hautes énergies comme $\lambda^{3,5}$ (λ étant la longueur d'onde). Pour les échantillons peu dopés et à basse température, l'absorption infrarouge présente une structure compliquée avec un pic très fin à 1030 cm^{-1} [38]. Dans l'infrarouge lointain, l'absorption se compose d'une raie, étroite à basse température, à 178 cm^{-1}, plus une large bande s'étendant de 30 cm^{-1} jusque vers 260 cm^{-1} où elle ne peut plus être observée à cause de la forte absorption due aux phonons. Là aussi le comportement semble rester qualitativement le même pour les différents types de dopants et les différentes concentrations étudiées. Loh [11] a étendu ces mesures à plus basse énergie, en étudiant l'absorption hyperfréquence à 77 K. Il observe un $3^{ème}$ pic vers 0,4 cm^{-1} (correspondant à une fréquence de 12 GHz) et un fond continu essentiellement plat aux basses fréquences, avec une coupure vers 0,3 cm^{-1}.

Diverses études de résonance électronique ont déjà été entreprises sur le CdF_2 isolant et semi-conducteur [7-39-40]. Notamment, Eisenberger [7] a étudié le couplage des électrons faiblement liés avec l'ion Gd^{3+}, dans des cristaux de CdF_2 contenant de 0,005 % à 0,1 % de gadolinium, puis convertis : dans son état fondamental le gadolinium trois fois ionisé possède un spin 7/2. Sous l'influence du champ cristallin et de l'interaction Zeeman avec le champ magnétique, la dégénérescence est complètement levée et l'on observe par résonance électronique un spectre formé de 7 raies dont la distance varie avec l'orientation du champ magnétique. Il existe cependant des orientations particulières du champ pour lesquelles les 7 transitions ont lieu à la même fréquence. Dans le CdF_2 : Gd^{3+} converti, lorsque l'orientation du champ est proche de ces orientations de croisement, apparaît une $8^{ème}$ résonance. Cette $8^{ème}$ résonance est attribuée aux électrons de conduction couplés aux Gd^{3+} par une interaction d'échange nettement supérieure à la distance entre les raies des deux espèces en l'absence d'interaction. La présence du spectre normal de Gd^{3+} prouve que certains donneurs sont complètement découplés des électrons de conduction ; d'autre part l'intensité de la $8^{ème}$ résonance, comparée à celle du spectre normal, prouve que même à la température de l'hélium liquide, les électrons sont couplés à plus d'un Gd^{3+}.

Pour interpréter ces résultats, Eisenberger et Pershan supposent qu'il existe dans le cristal, même aux températures de l'hélium, des régions où l'électron est presque "libre" de ses mouvements avec une mobilité plus grande que la mobilité moyenne de l'échantillon.

Citons pour terminer des études de phosphorescence [41], de fluorescence [42], et d'effet Raman [43], que nous n'aborderons pas ici.

Questions soulevées par les résultats acquis

Nous allons examiner maintenant les problèmes soulevés par les résultats expérimentaux déjà obtenus. Une première question est de savoir si tous les interstitiels ont été remplacés par un électron faiblement lié. En d'autres termes quel est le facteur de conversion x ? (par définition, x est égal au quotient du nombre d'électrons faiblement liés et du nombre de dopants). Pour cela il faut connaître : 1) la véritable concentration en dopant, qui peut différer de la concentration nominale ; 2) le nombre d'électrons. Nous n'avons pas mesuré directement le nombre de dopants ; mais, en étudiant la littérature [6] [8], nous nous sommes convaincus que la concentration réelle en dopant est proche de la concentration nominale. Le nombre d'électrons peut être mesuré par effet Hall dans le domaine des hautes températures (lorsque tous les électrons sont dans la bande de conduction). Mais il peut être déterminé plus sûrement par résonance électronique pour peu que l'on puisse voir tous les électrons par résonance. C'est pourquoi nous avons choisi un dopant diamagnétique (Y^{3+}) dans toutes nos expériences. Certains expérimentateurs [8] pensent avoir observé un taux de conversion proche de l'unité, tandis que d'autres [6] [7] ont mesuré des taux de l'ordre de 1/10. Il est sûr que la conversion doit dépendre fortement de la température à laquelle on effectue la réduction, et peut-être aussi de l'état de surface. Le taux de conversion x est relié de façon simple au coefficient de compensation K des théories usuelles des semiconducteurs ; les fluor interstitiels jouent le rôle d'accepteur et le dopant le rôle de donneur comme dans un semi-conducteur ordinaire , et on a $K = 1-x$. Si on crée des situations expérimentales où $x \ll 1$, on a $K \sim 1$, un cas assez difficile à réaliser dans le silicium parce qu'il résulte d'une compensation entre deux types d'impuretés. Ici $1-K = x$ peut être rendu arbitrairement petit en abaissant la température de la conversion.

Une deuxième question concerne la nature des états électroniques à basse température. Les électrons peuvent être, soit localisés autour des

impuretés, soit délocalisés dans une "bande d'impuretés" de type métallique. Dans le modèle des électrons localisés, la fonction d'onde électronique est centrée sur les impuretés et décroît rapidement lorsqu'on s'en éloigne. Pour un état hydrogénoïde, la décroissance est exponentielle avec une longueur caractéristique a^* (Rayon de Bohr). Le modèle de l'état résonant de Weller [5] ne diffère pas fondamentalement d'un état hydrogénoïde avec un petit rayon de Bohr, sauf en ce qui concerne le calcul de la profondeur E_o des niveaux. A haute température la conduction électrique se fait par excitation dans la bande de conduction et présente une énergie d'activation E_o . A plus basse température, si $K > 0$, certains donneurs sont inoccupés et le mouvement des électrons se fait par "saut" électronique (hopping) d'un donneur à un donneur voisin, supposé inoccupé. Par suite du désordre, et des interactions électrostatiques avec les fluor interstitiels et les donneurs ionisés, les deux sites voisins ne sont pas équivalents et présentent une différence d'énergie typique Δ^* . La conductivité électrique dans ce régime possède une énergie d'activation de l'ordre de Δ^* ($\Delta^* << E_o$) . Finalement, à très basse température il a été suggéré [14] et démontré expérimentalement dans certains cas [15] que la conductivité doit se comporter comme $\exp(-A/T^{1/4})$; ce phénomène est plus facile à observer dans les matériaux amorphes [16].

Cependant, lorsque la concentration en impuretés augmente, on doit assister à une transition du type isolant-métal. Pour un cristal fortement dopé, on conçoit bien que, les fonctions d'onde individuelles de chaque site se recouvrant, des bandes d'énergie se forment et assurent au cristal une conductivité métallique, quasi indépendante de la température.

Une valeur approchée de la concentration critique Nc peut être obtenue par un argument simple [17]. Supposons disposés aux noeuds d'un réseau des ions qui retiennent chacun un électron dans un état lié. S'il existe des électrons libres dans le cristal, ceux-ci exercent un effet d'écran sur le potentiel coulombien de l'ion qui devient $-\frac{e^2}{r} e^{-qr}$.

On peut montrer que, pour un potentiel coulombien écranté de cette forme, même l'état d'énergie la plus basse n'est plus un état lié lorsque le rayon d'écran $1/q$ est inférieur au rayon de Bohr. Il s'agit d'un phénomène coopératif puisque les électrons qui sont ainsi libérés contribuent à augmenter l'écrantage, donc à libérer les électrons encore liés. Le rayon de Bohr et le rayon d'écran sont définis à partir de la masse effective, compte tenu de la constante diélectrique statique K_o :

$$\frac{1}{q^2} = \frac{\hbar^2}{4K_o^2 m^{*} e^2 N^{1/3}} \quad \text{et} \quad a^{*} = \frac{\hbar^2}{K_o m^{*} e^2}$$

N_c est déterminé par l'égalité $a^{*} = \frac{1}{q}$

soit $$\frac{1}{N_c^{1/3} a^{*}} = 4 \quad .$$

Un problème délicat est soulevé lorsqu'on veut calculer la concentration critique en présence de compensation. Faut-il considérer la concentration en donneurs N , ou la véritable concentration en électrons n ? On est tenté a priori de répondre : c'est la concentration en donneurs qui est importante, le nombre réel d'électron ne jouant un rôle que dans le remplissage des bandes ainsi formées. En réalité cette idée est fausse, et l'on peut s'en convaincre par deux types de raisonnement :

1) Si $n << N$, il y a beaucoup de compensateurs (fluor interstitiels) et de donneurs ionisés (yttrium n'ayant pas capturé un électron), et, par suite des interactions électrostatiques, les différents puits de potentiel ne sont plus équivalents. Anderson a montré [18] que les électrons restent localisés lorsque le "désordre" est trop grand, plus précisément lorsque Δ^{*} (différence d'énergie typique entre deux puits voisins) est supérieure à la largeur de la bande en réseau non désordonné J , dont une estimation est $J = \langle \varphi_1 | V_1 | \varphi_2 \rangle$ (où φ_1 et φ_2 sont les fonctions d'onde localisées sur les deux puits de potentiels voisins V_1 et V_2).

2) En partant de l'hypothèse métallique $N > N_c$, les longueurs d'onde électroniques sont toutes supérieures à la longueur d'onde au niveau de Fermi qui est de l'ordre de $n^{-1/3}$. Par contre le libre parcours moyen des électrons est de l'ordre de la distance moyenne entre fluor interstitiels, qui jouent le rôle de centres diffuseurs : cette dernière distance est égale à : $(N-n)^{-1/3}$. Si $n << N$ le libre parcours moyen des électrons est donc plus petit que toutes les longueurs d'onde. On ne voit pas très bien dans ces conditions la réalité physique d'un modèle métallique, fondé sur l'image d'ondes planes. Il est généralement admis qu'un état métallique où le libre parcours moyen est plus petit que la longueur d'onde ne peut exister [19].

Si on suppose un rayon de Bohr de 5 Å [7], la concentration critique est de l'ordre de $N_c = (1/4a^{*})^3 \sim 10^{20}$ cm^{-3} . Un échantillon dopé à 1 %

contient 2,6 10^{20} impuretés par cm^3 et devrait présenter un caractère métallique. Le fait qu'on ne puisse pas l'observer suggère que, dans les échantillons fortement dopés, la conversion est très faible, si bien qu'il y a beaucoup moins d'électrons que de donneurs. Ce point sera confirmé par nos expériences de résonance électronique. En fait, on est tenté de dire que, pour le calcul de la concentration critique, c'est la véritable concentration en électrons qui doit être prise en considération. Comme cette dernière ne dépasse guère 10^{18} cm^{-3} dans les échantillons les plus dopés, il n'est pas étonnant qu'on n'observe pas d'état métallique.

Il existe cependant une autre explication possible à la persistance d'une énergie d'activation pour les échantillons fortement dopés. Jusqu'à présent nous avons négligé la nature polaire de CdF_2 . Compte tenu du caractère hautement ionique du matériau, l'interaction électrons-réseau est probablement très forte et les électrons doivent se comporter comme des "polarons forts". Le concept de polaron a été notamment utilisé pour expliquer le comportement électrique de certaines oxydes des métaux de transition, ainsi que d'autres matériaux où l'interaction entre les électrons et les phonons optiques est forte [20] [35] [36] . En particulier, on peut démontrer que lorsque l'interaction est assez forte, un "polaron fort" (small polaron) est créé, l'électron creusant lui-même son puits de potentiel en distordant le réseau autour de lui. L'étendue spatiale de la distorsion est de l'ordre de la maille du réseau cristallin. A basse température, l'énergie de point zéro permet au polaron de se mouvoir librement dans le cristal, en entraînant avec lui son nuage de polarisation ionique. Mais à suffisamment haute température, le désordre thermique rend deux positions voisines non équivalentes, et le polaron peut se déplacer uniquement par un processus de "hopping", avec une mobilité de la forme $\mu_o \exp(-W_H/kT)$. On voit donc que, même dans le domaine métallique, la conductivité peut présenter une énergie d'activation égale à W_H . Cependant, cette énergie doit disparaître graduellement pour $T \leqslant \frac{1}{4} \Theta_{Debye}$, ce qui n'est pas observé dans CdF_2 , particulièrement pour les échantillons les plus dopés.

Un autre résultat important de la théorie des polarons est que l'énergie de l'absorption optique diffère de l'énergie d'activation de la conduction. Dans un réseau parfaitement cristallin, nous avons vu que cette dernière est égale à W_H ; par application du principe de Franck-Condon, on peut voir aisément que la première est égale à $4\ W_H$. Si l'on tient compte la présence des yttrium ionisés autour desquels les électrons sont localisés à

basse température, les formules sont plus compliquées, mais, là encore, les deux énergies sont différentes. Dans le CdF_2 l'absorption optique présente un large pic vers 1300 cm^{-1}, qui a été attribué à l'énergie de liaison de l'électron autour des yttrium. Par contre l'énergie d'activation de la conductivité à haute température est toujours très inférieure ($< 800\ cm^{-1}$). La théorie des polarons permet d'expliquer cette différence. Cependant nous ne pouvons écarter totalement l'hypothèse de l'existence de niveaux excités délocalisés au-dessous de la bande de conduction, participant à la conductivité et non à l'absorption optique.

Eisenberger avait interprété un pic d'absorption hyperfréquence en fonction du champ magnétique [9] comme la résonance cyclotron dans une bande de polarons avec une masse effective de l'ordre de 11 m_e . Cependant, après la thèse d'Alderstein [21], ces expériences ont été réinterprétées avec un modèle basé sur l'absorption directe par des paires donneur neutre-donneur ionisé, de façon analogue à ce qui se passe dans d'autres semi-conducteurs plus conventionnels. Loh [11] explique la bande d'absorption hyperfréquence qu'il observe en champ nul, et s'étendant de 0 à 0,3 cm^{-1} comme due à des polarons libres dans une bande étroite. Mais il faut remarquer que les expériences de Loh ont été conduites à 77 K, où on pourrait trouver quelques électrons excités dans un état délocalisé, bien qu'en très petit nombre à cause du facteur de Fermi.

But de notre travail

Le but du présent travail est de voir quelles contributions la résonance magnétique peut apporter dans l'étude des problèmes de physique du solide évoqués précédemment à propos du CdF_2 . Au paragraphe II.2 nous étudions en fonction de la température la susceptibilité et la largeur de raie électroniques. La susceptibilité électronique suit approximativement la loi de Curie, et l'évolution de la largeur de raie en fonction de la température permet une estimation 1) de la constante de couplage hyperfin électron-fluor, A_o 2) du temps de corrélation τ du mouvement des électrons à 1,3 K. Au paragraphe II.3 nous étudions la relaxation nucléaire des ^{19}F en fonction de la température, du champ magnétique et de la concentration du dopant. Le calcul théorique de la relaxation des fluor par le processus de "hopping" est exposé au paragraphe III.2, et la comparaison est faite avec les résultats expérimentaux II.3. Au paragraphe II.4 nous présentons des mesures de polarisation dynamique nucléaire sur les ^{19}F et les ^{113}Cd , qui permettent de déterminer la nature

du couplage électron-noyau responsable de la relaxation dans les échantillons les plus dopés. Les mesures de déplacement de fréquence nucléaire (II.5) et électronique (II.6) permettent d'avoir accès respectivement à la valeur de la fonction d'onde loin des impuretés, et à la moyenne globale de cette fonction d'onde dans l'échantillon. La comparaison des deux résultats (III.4) donne une idée de la forme de la fonction d'onde électronique du donneur.

Du point de vue de la résonance magnétique le fluorure de cadmium représente un système intéressant de trois espèces de spins (spins électroniques, spins nucléaires de fluor et de cadmium) dont les couplages mutuels sont étudiés au paragraphe II.9 .

La brièveté du temps de relaxation nucléaire des fluor et sa faible variation thermique sont soulignées. Grâce à ces propriétés, le fluorure de cadmium semi-conducteur peut constituer un thermomètre très pratique pour la mesure des très basses températures.

Nous utiliserons souvent au cours de ce travail les résultats du formalisme de Kohn et Luttinger [27] pour décrire l'état fondamental d'un donneur, dont nous allons rappeler brièvement les principaux aspects.

Rappel du formalisme de la masse effective

L'état fondamental de l'électron peut être regardé comme un paquet d'onde, composé principalement de fonctions de Bloch choisies au voisinage du bas de la bande de conduction. Nous nous plaçons dans l'hypothèse où le bas de la bande de conduction peut être décrit en attribuant aux électrons une masse effective isotrope m^* . La fonction d'onde électronique du donneur est approximativement égale au produit de la fonction de Bloch du bas de bande (que nous supposons à k = 0) $u_{o,o}(r)$ par une certaine fonction enveloppe $F(r)$ qui est solution de l'équation de Schroedinger :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 - \frac{e^2}{K_o r}\right) F(r) = E\, F(r) \quad .$$

Cette équation est celle d'un électron de masse m^* attiré par un potentiel coulombien $\frac{e^2}{K_o r}$ (où K_o est la constante diélectrique statique du CdF_2) et a pour solution de plus basse énergie :

$$E_o = \frac{e^2}{2\hbar^2 K_o^2 m^*} \qquad (2)$$

$$F(r) = \frac{1}{(\pi a^{*3})^{1/2}} e^{-r/a^*}$$

avec $$a^* = \frac{\hbar^2 K_o}{m^* e^2} \quad . \qquad (3)$$

L'approximation de la fonction d'onde $\psi(r)$ par le produit :

$$\psi(r) \sim u_{o,o}(r)\, F(r) \qquad (4)$$

est valable uniquement dans le cas où l'extension spatiale de la fonction enveloppe, a^*, est très supérieure à la maille du réseau cristallin a,

soit : $$\frac{\hbar^2 K_o}{m^* e^2} >> a \quad . \qquad (5)$$

Même dans le cas où la condition (5) est vérifiée, l'approximation (4) tombe en défaut pour décrire la fonction d'onde électronique dans les régions proches de l'impureté, disons pour $r < a^*$.

En utilisant la constante diélectrique statique $K_o=9$ et en appliquant la formule (2) on trouve $E_o=0{,}167 \frac{m^*}{m_e}$ eV. En identifiant E_o avec le pic d'absorption optique observé dans le proche infrarouge [7], on trouve $m^* \sim m_e$ d'où l'on déduit à l'aide de (3) :

$$a^* = 4{,}75 \text{ Å}$$

Cette valeur du rayon de Bohr n'est pas très supérieure à la maille du réseau de fluor $a=2{,}725$ Å, et l'approximation de la masse effective est assez grossière. Elle peut servir cependant pour une première approche, compte tenu du fait que l'interprétation des mesures d'absorption optique et de résistivité est de toute façon assez controversée.

Plus récemment, une autre représentation de l'état électronique des impuretés dans un semi-conducteur a été proposée [52]. Cette représentation permet un calcul plus facile des diverses corrections à apporter au formalisme de la masse effective, notamment lorsque a^* n'est pas très supérieur à a.

Malgré l'intérêt de cette représentation, nous ne l'emploierons pas dans ce travail pour les raisons que nous avons évoquées précédemment.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1 - Généralités

Toutes nos expériences ont été faites sur des échantillons dopés à l'yttrium. Les échantillons ont été préparés par la méthode de Bridgeman et Stockbarger [22] [23]. Il s'est avéré nécessaire de faire des pousses répétées, généralement 3 ou 4, pour obtenir des cristaux de départ suffisamment purs. Comme nous sommes intéressés dans ce travail par la résonance magnétique, nous avons contrôlé la pureté des échantillons de la façon suivante : nous mesurions le temps de relaxation des fluor après dopage, mais avant conversion. Dans chaque cas nous nous assurions qu'il était bien supérieur à sa valeur après conversion, pour toutes températures. Ce test n'est évidemment pas inattaquable, car il est possible d'envisager qu'au cours de la réduction à haute température, certaines impuretés non contrôlées puissent changer leur état d'oxydation et faire relaxer les fluor. Cependant les temps de relaxation nucléaire étaient si courts après conversion, qu'il est difficile d'imaginer une quelconque impureté paramagnétique avec une concentration suffisante pour produire un tel effet, surtout à basse température. Le domaine de concentration que nous avons étudié s'étend de 0,003 % à 1 % (molaire). Il est impossible de descendre plus bas en concentration : les impuretés parasites, présentes dans l'échantillon même après un grand nombre de passages, masqueraient les propriétés dues au dopant. Après conversion l'aspect physique (couleur) des échantillons dopés entre 0,03 % et 1 % ne varie guère ; on peut redouter qu'une ségrégation se produise à la cristallisation et que la concentration effective en Y^{3+} soit plus faible que la concentration de YF^3 ajoutée dans le creuset. Cependant les mesures d'absorption atomique de Khosla [6] semblent exclure cette possibilité. D'un autre côté les mesures d'effet Hall [6] ne montrent pas une forte variation de concentration électronique entre 0,1 % et 1 %. A notre avis, c'est la conversion elle-même qui est moins complète pour les échantillons les plus dopés ; ce point sera confirmé dans le paragraphe suivant.

II.2 - Résonance électronique

II.2.a - Considérations expérimentales

Toutes les expériences de résonance électronique ont été conduites dans un spectromètre homodyne fonctionnant aux alentours de 9 GHz. La cavité

est du type TE 102 rectangulaire (figure 1). Le champ magnétique statique H_o est perpendiculaire aux grandes faces verticales de la cavité. Le porte-échantillon est un cylindre de plexiglass maintenu dans le milieu de la cavité par deux trous de 6 mm de diamètre percés au milieu des deux petites faces verticales. Une encoche large de 2 mm et profonde de 0,8 mm est fraisée tout autour du cylindre, et un fil de cuivre de 0,5 mm de diamètre y est bobiné, formant une bobine de radiofréquence, qui permet d'observer la résonance nucléaire des ^{19}fluor et des ^{111}cadmium et ^{113}cadmium, simultanément avec la résonance électronique (paragraphes II.4-5-6-7-8-9). Le champ magnétique hyperfréquence H_1^e est dirigé suivant l'axe du cylindre. Il est donc situé dans le plan de la bobine de radiofréquence. Le champ électrique hyperfréquence est minimal dans la région située autour de l'axe du cylindre et, de plus, sa circulation le long de la bobine de radiofréquence est nulle. La configuration choisie permet donc de réduire au maximum les pertes resistives dans l'échantillon et dans la bobine, et le facteur de surtension Q de la cavité en charge est de l'ordre de 1500 à basse température. Expérimentalement, nous avons constaté que le meilleur Q est obtenu lorsque les côtés AB et A'B' de la bobine sont au niveau des faces intérieures de la cavité. La longueur L du porte-échantillon étant égale à la longueur hors-tout de la cavité, la profondeur de l'encoche aux deux extrêmités du porte-échantillon a donc été choisie égale à l'épaisseur des parois de la cavité (figure 1).

Pour que le champ de radiofréquence H_1 soit également perpendiculaire à H_o, la bobine est placée horizontalement et contient donc H_o dans son plan (figure 1).

Le klystron est un modèle TV 58 de Varian fonctionnant sur le mode 3 3/4. Il fournit une puissance maximale de 650 mW.

II.2.b - Susceptibilité électronique

La susceptibilité électronique a été mesurée de façon absolue par comparaison avec un échantillon connu de sulfate de cuivre. Un petit monocristal de $CuSO_4$, $5H_2O$ pesant 0,7 mg est fixé dans le porte-échantillon en même temps que l'échantillon de fluorure de cadmium à étudier. Il est important que le $CuSO_4$ ne puisse bouger durant toute la série d'expériences. Son facteur de Landé est anisotrope, et peut varier de 2,05 à 2,2 suivant l'orientation. Celui du CdF_2 est isotrope et vaut environ 1,955 ± 0,005. L'orientation du $CuSO_4$

est choisie de telle façon que les deux raies soient aussi séparées que possible. La susceptibilité statique est proportionnelle à l'intégrale de la susceptibilité hyperfréquence : $\chi_o \propto \frac{1}{\omega_o} \int_o^{+\infty} \chi''_e(\omega)\, d\omega$.

Dans un champ de 3 kG, la susceptibilité du $CuSO_4$ est approximativement donnée par la formule de Curie : $\chi_o^{CuSO_4} = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3kT}$, même à 1,4 K .

Dans un gros échantillon de CdF_2 la forme de raie est dysonienne [53] à 300 K et 77 K (figure 2). Pour avoir la susceptibilité à haute température il est donc nécessaire de réduire l'échantillon en poudre. La raie devient alors lorentzienne (figure 3). On peut redouter que lors de la réduction en poudre, soient créés des états paramagnétiques de surface qui pourraient masquer les propriétés des véritables électrons de semi-conduction. Nous ne croyons pas à cette possibilité pour trois raisons : d'abord le facteur g de la raie de la poudre est égal à 1,955 ± 0,005 comme dans le cas d'un monocristal. Deuxièmement, la susceptibilité à basse température (4,2 K) est tout à fait comparable pour la poudre et le monocristal. Troisièmement, la même expérience faite sur un échantillon en poudre dopé à 1 % mais non converti ne conduit à aucun signal électronique visible. Nous pensons donc avoir observé la résonance des électrons de conduction et d'eux seuls.

Une propriété générale des raies est leur élargissement à basse température. A 4,2 K il y a un recouvrement notable avec les raies de $CuSO_4$, qui rendent les mesures imprécises. De plus la raie du CdF_2 est assez aisément saturable. Cette saturation induit, comme nous le verrons au paragraphe II.5, une forte polarisation dynamique des spins nucléaires, laquelle réagit à son tour sur la forme de raie électronique. Le moyen de reconstituer la forme de raie d'absorption électronique en l'absence de polarisation dynamique est exposé au paragraphe II.5 . En fait, plus la température est basse, plus la précision est mauvaise. On peut considérer que, en moyenne, les résultats de susceptibilité électronique sont à un facteur 2 près. Pour les échantillons les moins dopés (0,01 % et 0,003 %) la raie de résonance est probablement très large et on ne peut l'observer à basse température.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I, en même temps que certains résultats obtenus par conductivité électrique et effet Hall [6]. Nous avons tracé figure 4 la courbe $\frac{\chi CdF_2}{\chi CuSO_4}$ en fonction de la température, en échelles logarithmiques.

Tableau I : Susceptibilité électronique en fonction de la température.

Concentration nominale		0,003 %	0,01 %	0,03 %	0,1 %	0,3 %	1 %
Nombre théorique d'yttrium par cm^3		$8\ 10^{17}$	$2,6\ 10^{18}$	$8\ 10^{18}$	$2,6\ 10^{19}$	$8\ 10^{19}$	$2,6\ 10^{20}$
Nombre réel d'yttrium par cm^3, mesuré par absorption atomique [Khosla]			$2,5\ 10^{18}$		$2,5\ 10^{19}$		$1,7\ 10^{20}$
Nombre d'électrons mesurés à 300 K par resistivité et effet Hall [Kosla]*			$2\ 10^{18}$ $6\ 10^{17}$		10^{18} $4\ 10^{18}$ $7\ 10^{18}$		$3\ 10^{18}$
Nombre** n d'électrons visible par résonance électronique (ce travail)	300 K		$6\ 10^{17}$	$2\ 10^{18}$			$4,5\ 10^{18}$
	150 K		$6\ 10^{17}$				
	77 K			$1,3\ 10^{18}$			$8\ 10^{17}$
	4,2 K			$9\ 10^{17}$			$6\ 10^{17}$
	1,3 K			10^{18}			$4,5\ 10^{17}$

* Les différents chiffres correspondent à des échantillons différents de même concentration nominale

** Ce nombre est défini par $\chi_{CdF_2} = n\hbar^2\gamma^2/4kT$. Les résultats obtenus sont à un facteur 2 près.

Tableau II : Largeur de raie électronique pic à pic en gauss en fonction de la température.

Concentration	0,01 %	0,03 %	1 %
300 K	5 ± 0,2	2,5 ± 0,2	5,8 ± 0,2
77 K	~ 15 ?	6 ± 0,2	8,5 ± 0,5
4,2 K		37 ± 1	32 ± 1
1,4 K		55 ± 2	40 ± 2

Si on voyait un nombre constant d'électrons de conduction dégénérés, χCdF_2 devrait suivre la loi de Pauli et la courbe $\frac{\chi CdF_2}{\chi CuSO_4}$ serait une droite de pente + 1 en échelles logarithmiques. Si au contraire on voyait un nombre constant d'électrons non dégénérés (soit des électrons localisés, soit des électrons de conduction dans une bande très étroite) χCdF_2 devrait suivre la loi de Curie et $\frac{\chi CdF_2}{\chi CuSO_4}$ serait une constante.

La courbe représentative de l'échantillon dopé à 0,03 % est une droite horizontale aux erreurs expérimentales près, ce qui tend à confirmer la seconde hypothèse (loi de Curie). Pour l'échantillon dopé à 1 % la courbe présente une certaine pente, très inférieure à +1 . En fait, avec les barres d'erreur, on ne peut affirmer avec certitude que la susceptibilité électronique s'écarte de la loi de Curie. Smith et Cole [24] ont suggéré que l'on voyait seulement par résonance les électrons délocalisés ; les électrons localisés, par suite de leur grande interaction hyperfine avec les noyaux (F^{19}, Cd^{111}, Cd^{113}), auraient une contribution à la raie de résonance trop large pour être observable. Nous ne croyons pas à cette explication : en effet il est très probable que le nombre d'électrons délocalisés devrait être une fonction croissante de la température, et la susceptibilité relativement au $CuSO_4$ devrait présenter une pente supérieure à 1, ce qui n'est pas le cas dans nos expériences.

Une autre possibilité est que les électrons soient localisés et ne puissent se déplacer que par "hopping" entre donneurs. A cause du caractère aléatoire du dopage le hopping est très probablement spatialement inhomogène, certaines régions du cristal voyant les électrons presque immobiles tandis que d'autre régions voient les électrons bouger rapidement. On pourrait alors ne voir que les électrons dont l'interaction hyperfine est moyennée par le mouvement. La susceptibilité de tels électrons est du type Curie (en $\frac{1}{T}$) mais leur proportion augmente quand la température croît. Ceci pourrait expliquer pourquoi la susceptibilité de l'échantillon 1 % varie légèrement plus vite que celle du $CuSO_4$ en fonction de la température. Nous retiendrons que la susceptibilité électronique suit approximativement la loi de Curie, et que le nombre d'électrons observés n'est pas très éloigné du nombre total d'électrons de semi-conduction.

Le tableau I permet de comparer nos résultats avec ceux de Khosla, obtenus par conductivité électrique et effet Hall à 300 K [6]. Bien qu'il y ait une dispersion considérable des résultats parmi des échantillons ayant la même

concentration nominale, ce qui prouve que le taux de conversion dépend certainement des conditions expérimentales, nos valeurs à 300 K ne diffèrent pas essentiellement de celles de Khosla ; ceci nous fait croire que l'on voit les mêmes électrons par résonance électronique et par effet Hall. On peut également constater, si on espère avoir observé tous les électrons de cette façon, que le taux de conversion est de l'ordre de 0,25 pour les échantillons dopés à 0,01 % et 0,03 %, et qu'il vaut 0,01 seulement pour l'échantillon dopé à 1 %.

II.2.c - Largeur de raie électronique

Le tableau II montre l'évolution de la largeur de raie en fonction de la température. La forme de raie est lorentzienne, sauf aux températures de l'hélium (voir au paragraphe II.5 pour la détermination de la forme de raie). Les raies s'élargissent toujours lorsque l'on baisse la température. A l'hélium l'élargissement se fait beaucoup plus lentement. Tous ces faits suggèrent fortement une structure hyperfine rétrécie par le mouvement. Un élargissement dû au T_1 est absolument exclu à 1 K par le fait qu'on peut facilement saturer la raie. En effet dans ces conditions le coefficient de saturation serait de l'ordre de $\left(\frac{H_1^e}{\Delta H_e}\right)^2$ où ΔH_e est la largeur de raie. Avec $H_1 = 0,5$ gauss et $\Delta H_e \sim 50$ gauss, on aurait un coefficient de saturation de 10^{-4}, alors qu'il est expérimentalement de l'odre de 0,1 .

Les électrons peuvent avoir une interaction hyperfine avec les spins nucléaires de ^{19}F, ou avec les isotopes ^{111}Cd et ^{113}Cd qui ont une abondance de l'ordre de 10 %. On ne peut pas dire "a priori" quelle est l'espèce de spin prépondérante dans la largeur de raie électronique. D'une part le cadmium a un noyau lourd, une forte affinité électronique, et on s'attendrait à ce que l'électron ait une forte probabilité de présence sur les cadmium. Mais d'autre part, les fluor sont plus abondants et ont un rapport gyromagnétique 4 fois plus grand que celui des cadmium. Considérons un électron statique, dont la fonction d'onde est centrée sur un yttrium et s'étend sur quelques distances interatomiques ; la largeur de raie électronique devrait présenter une structure compliquée, avec une enveloppe à peu près gaussienne de largeur caractéristique $\Delta\omega_o$. Pour caractériser le mouvement de l'électron, nous définissons un temps de corrélation τ_e . τ_e peut être, par exemple, le temps de "hopping" entre les sites d'yttrium. C'est probablement une quantité inhomogène spatialement, mais nous définissons τ_e comme une certaine moyenne. Si $\Delta\omega_o \tau_e < 1$ la raie électronique est rétrécie par le mouvement. Elle devient lorentzienne et sa largeur

est : $$\Delta\omega \sim (\Delta\omega_o)^2 \ \tau_e \qquad (6)$$

on a donc $\tau_e < (\Delta\omega_o)^{-1} < (\Delta\omega)^{-1} = 10^{-9}$ s et $\Delta\omega_o > 900$ MHz , en prenant simplement $\Delta H_e = 50$ Gauss . Comme la raie n'est plus lorentzienne à 1,2 K pour les échantillons 1 % et 0,03 %, on est au tout début du rétrécissement par le mouvement, par exemple $\Delta\omega_o \ \tau_e = 0{,}5$, donc $\tau_e \sim 310^{-10}$ et $\Delta\omega_o \sim 1800$ MHz . Plaçons nous dans l'hypothèse d'une fonction d'onde décroissant exponentiellement avec la distance au centre donneur et supposons d'abord que $\Delta\omega_o$ est due à une seule espèce de spins nucléaires, les fluor par exemple. L'interaction hyperfine entre l'électron et un fluor à la distance r de l'impureté est égale, en unités de fréquence, à :

$$A_o \ e^{-2r/a^*} \ \vec{I}.\vec{S}$$

avec $A_o = -\frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar \ |\psi(o)|^2$, où $\psi(o)$ est la fonction d'onde électronique au voisinage immédiat de l'impureté ($r << a^*$).

Un calcul statistique montre que la forme de raie électronique en réseau rigide est approximativement une gaussienne de largeur $(2\pi)^{1/2} \ (\frac{a^*}{a})^{3/2} \ A_o$ à condition que $\pi(\frac{a^*}{a})^3$ soit assez grand. a est ici la maille du réseau cubique de fluor et vaut 2,725 Å . Si le rayon de Bohr est de l'ordre de 5 Å , $\pi(\frac{a^*}{a})^3$ est de l'ordre de 16 et l'hypothèse précédente est justifiée : la largeur pic à pic de la gaussienne $\Delta\omega_o$ vaut alors 11,5 A_o . On en déduit $A_o \sim 150$ MHz. Si maintenant les deux espèces de spins (fluor et cadmium) contribuent à $\Delta\omega_o$ avec des importances comparables, il y a 2 constantes A_o et A'_o , chacune de l'ordre de quelques centaines de MHz.

II.3 - Relaxation nucléaire des fluor

Nous avons mesuré le temps de relaxation T_1 des ^{19}F pour différentes concentrations en yttrium. T_1 est généralement très court, et doit être mesuré par la technique des impulsions. Nous avons choisi pour l'étude des variations de T_1 en fonction de la température la fréquence de 13 MHz correspondant au même champ magnétique (3300 G) que dans les expériences de résonance électronique. L'appareillage d'impulsions, construit au laboratoire, est conventionnel. L'émetteur comporte deux lampes 829 B en parallèle, fonctionnant en classe C et alimentées par une tension continue pouvant atteindre 3000 volt (10 mA). Un circuit spécial, conçu par Spokas [44], permet d'améliorer les fronts

de montée et de descente de l'impulsion, sans pour autant diminuer le coefficient de surtension de la bobine, et par suite l'intensité du champ H_1 de radiofréquence.

Pour mesurer les variations de T_1 en fonction du champ magnétique, diverses méthodes ont été employées. Tout d'abord, l'appareillage d'impulsions a été modifié pour opérer à 30 MHz. Ensuite, lorsque le temps de relaxation était assez long, nous avons observé le retour à l'équilibre du signal au lock-in, après une saturation. Cette méthode fut employée notamment pour l'échantillon dopé à 0,003 % aux températures de l'hélium.

Enfin, lorsque le temps de relaxation n'est ni très long ni très court, une troisième méthode consiste à observer l'évolution du signal d'absorption au cours de passages rapides faiblement saturants. Dans ce dernier cas, T_1 se déduit 1) de la constante de temps d'évolution du signal de passage rapide vers sa valeur asymptotique, 2) du rapport de la valeur asymptotique du signal à la valeur correspondant au premier passage. Une explication détaillée de la méthode est donnée dans les références [45] et [46].

II.3.a - Influence de la température

La figure 5 représente les courbes $T_1 = f(T)$ en échelles logarithmiques. Il faut remarquer tout d'abord la brièveté des temps de relaxation, même pour les échantillons les moins dopés. La courbe en pointillés représente le temps de relaxation de l'échantillon dopé à 0,003 %, mais non converti. Il est dû à des impuretés paramagnétiques fixes non contrôlées. On suppose que la contribution des impuretés parasites est la même avant et après la conversion. Le temps de relaxation dû aux électrons de semiconduction, T_1^e, se déduit de :

$$\frac{1}{T_1^e} = \frac{1}{T_1^{obs}} - \frac{1}{T_1^{par}} \quad ,$$

où T_1^{obs} et T_1^{par} sont les temps de relaxation observés respectivement après et avant conversion. Sur la figure 5, T_1^{obs} est représenté par des ronds.

Il ne semble pas exister de différence qualitative pour les différentes concentrations étudiées ; sur chaque courbe on peut distinguer 2 domaines limites :

i) un domaine haute température ($T \gtrsim 50$ K), où T_1 varie rapidement et passe par un minimum vers 100-150 K ;

ii) un domaine basse température ($T \lesssim 50$ K), où T_1 varie beaucoup plus lentement. Les variations peuvent être prises en compte par une loi $T_1 = \text{Cte}\ T^{-\alpha}$ avec $\alpha = 0,6 \pm 0,1$ pour l'échantillon 0,003 %, $\alpha = 0,57 \pm 0,1$ pour l'échantillon 0,01 %, $\alpha = 0,55 \pm 0,1$ pour l'échantillon 0,03 % . Dans la limite des erreurs, α ne s'écarte pas sensiblement de 1/2. Les mesures ont été étendues jusqu'à 0,45 K dans l'échantillon 0,003 % ; on n'observe pas d'écart notable à la loi $T_1 T^{1/2} = \text{Cte}$ (dans un champ de 3 kG).

Les deux domaines (haute température, basse température) sont nettement séparés sur les échantillons 0,003 % et 0,01 %. Pour les échantillons plus dopés la distinction est moins nette ; mais l'allure générale de la courbe reste la même. Examinons plus attentivement le domaine haute température dans l'échantillon 0,003 %.

La vitesse de relaxation nucléaire $1/T_1$ est une fonction de $\frac{\tau_n}{1+\omega^2\tau_n^2}$ (7) où τ_n est le temps de corrélation de l'interaction électron-fluor. La courbe suggère que τ_n varie exponentiellement, avec une énergie d'activation ; $\frac{1+\omega^2\tau_n^2}{\tau_n}$ passe par un minimum pour $\tau = \omega^{-1}$. Ceci peut être vu plus facilement en traçant $\text{Log}T_1$, en fonction de T^{-1} (figure 6).

Pour déduire de la figure 6 l'énergie d'activation de τ_n , il faut faire une hypothèse sur la dépendance de T_1 en $(\frac{\tau_n}{1+\omega^2\tau_n^2})$. Considérons les fluor loin des impuretés, disons à une distance $R_o = (\frac{3}{4\pi N})^{1/3}$, où N est concentration en impuretés. Le temps mis par l'aimantation pour diffuser depuis les régions proches de l'impureté est de l'ordre de R_o^2/D , où D est le coefficient de diffusion de spin des fluor ($1,6\ 10^{-12}$ cm^2 s^{-1}) pour $N = 10^{18}$ cm^{-3} $R_o \sim 63$ Å et $\frac{R_o^2}{D} \sim 0,25$ s . Si $T_1 > 0,25$ s , on peut penser que la diffusion de spin ne constitue pas un goulot d'étranglement pour la relaxation, et le coefficient de diffusion n'intervient pas dans les formules. Dans cette hypothèse $1/T_1$ est directement proportionnel à $\frac{\tau_n}{1+\omega^2\tau_n^2}$.

L'énergie d'activation U de τ_n est donnée par la pente des asymptotes de la courbe $\text{Log}T_1 = f(T^{-1})$. On trouve $U = 270$ K ~ 190 cm^{-1} pour l'échantillon dopé à 0,003 %. A titre de vérification, la distance entre le

minimum de T_1 et l'asymptote doit être égale à Log 2 ; on trouve en fait Log 1,9 . L'accord est satisfaisant. Près du minimum, T_1 est de l'ordre de 0,25 s dans cette région il est possible que l'hypothèse de diffusion rapide soit en défaut. Dans ce cas $1/T_1$ est une fonction de $\frac{\tau_n}{1+\omega^2\tau_n^2}$ qui varie probablement plus lentement, et cela se traduit par un tassement de la courbe au voisinage du minimum. L'énergie d'activation est déduite de points expérimentaux à basse température où $T_1 >> 0,25$ sec et nous pensons que dans cette région l'hypothèse de diffusion rapide est correcte. L'échantillon dopé à 0,01 % donne une énergie d'activation notablement inférieure à 190 cm^{-1}, mais sa détermination est moins précise.

II.3b - Influence du champ magnétique

Les résultats sont rassemblés sur la figure 7 où nous avons tracé $T_1 = f(\omega)$ en échelles logarithmiques pour différentes températures et différents échantillons. La variation de T_1 à 300 K est nulle pour l'échantillon dopé à 0,003 %. C'est exactement ce à quoi on s'attend si $\omega\tau << 1$. De l'autre côté du minimum T_1 doit varier comme H^2 . A 77 K on n'est pas assez loin du minimum et T_1 varie plus lentement.

Nous notons qu'à basse température le T_1 des échantillons faiblement dopés varie comme H^α où α est égal à 2 ou légèrement supérieur à 2. Il nous reste à déterminer la valeur de ω dans la formule (7) : anticipant sur les résultats de la polarisation dynamique, nous supposons que l'interaction électrons-noyaux responsable de la relaxation nucléaire est principalement scalaire, du moins vers 100 K. Dans ce cas, les seuls termes efficaces pour la relaxation nucléaire sont des termes "flip-flop" I^+S^- et I^-S^+ (I est le spin d'un noyau et S le spin électronique). L'énergie mise en jeu dans un processus flip-flop est la différence des énergies Zeeman électronique et nucléaire soit sensiblement : $\hbar\omega_e = \hbar\gamma_e H$ ($\gamma_e = 1,76\ 10^7$). Donc le ω de nos formules est $\omega_e \sim 6.10^{10}$ Hz . Alors τ_n est égal à $1,5\ 10^{-11}$ s pour la température du minimum de T_1 , soit environ 125 K. Supposons que τ_n de la formule (7) et τ_e , défini au paragraphe II.2 (formule (6)), sont la même quantité : on voit que τ varie de 10^{-11} s à environ 10^{-10} s entre 100 K et 1,2 K , ce qui est une variation extrêmement faible.

II.3.c - Relaxation des fluor en haut champ et à très basse température

Au paragraphe III.2, nous exposons un calcul de la relaxation nucléaire des fluor, dû à la modulation par le mouvement de l'interaction électron-fluor. Ce calcul est fondé notamment sur l'hypothèse de diffusion rapide. On suppose en outre que $\omega\tau >> 1$. Ces hypothèses sont vérifiées par un certain nombre de résultats expérimentaux, décrits dans la section II. Elles ne sont pas cependant inattaquables. En particulier le calcul conduit à une variation thermique de $1/T_1$ en T^2 alors que, à 3 kG, nos mesures s'accorderaient plutôt avec une loi en $T^{1/2}$. Il est donc apparu intéressant de refaire quelques expériences dans un champ de 26,5 kG et à très basse température. En effet, dans ces conditions, l'hypothèse $\omega\tau >> 1$ a beaucoup plus de chance d'être exacte, d'abord parce que ω est plus grand, ensuite à 0,17 K parce que τ est plus long. Quant à l'hypothèse de diffusion rapide, elle est certainement exacte avec des temps de relaxation de l'ordre de la minute. En outre, le fait que $\frac{\hbar\gamma_e H}{2kT} >> 1$ représente un double avantage. En premier lieu la "barrière de diffusion" b_o devient indépendante de la température, la polarisation électronique étant de l'ordre de l'unité. On est donc sûr a priori que les variations de T_1 proviennent uniquement du terme $\frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2}$, et non des variations de b_o . En second lieu la relaxation parasite, due à des impuretés paramagnétiques fixes est négligeable. Elle est pénalisée en effet par un facteur de l'ordre de $4e^{-\hbar\omega_e/2kT} << 1$. C'est la raison pour laquelle en haut champ et à basse température, le temps de relaxation nucléaire dans les isolants devient extrêmement long.

La brièveté et la faible variation thermique de T_1 ont été mises à profit par Chapellier [55] qui a utilisé un échantillon de fluorure de cadmium dopé à 1 % en yttrium et converti, pour mesurer la température atteinte dans un cryostat à dilution (construit pour des études d'antiferromagnétisme nucléaire). Le temps de relaxation T_1 , a été mesuré à 26,5 kG pour deux températures :

$T = 1,1$ K $\qquad T_1 =$ 45 secondes

$T = 0,17$ K $\qquad T_1 =$ 390 secondes.

La température est mesurée à 1,1 K par la pression de l'hélium III, et à 0,17 K en comparant le signal de résonance des fluor avec celui obtenu à 1,1 K .

On avait mesuré précédemment, dans le champ de 3,3 kG :

$$T_1(1,1\ K) = 0,7 \text{ secondes} \quad .$$

La variation en fonction du champ magnétique à 1,1 K est donc $\frac{45}{0,7} = 65 = (\frac{26,5}{3,3})^2$, ce qui confirme la dépendance de T_1 en H^2 .

La variation thermique à 26,5 kG est égale à $\frac{390}{45} = 8,7$; une loi en $T_1 \propto T^{-1/2}$ aurait conduit à une variation de $(\frac{1,1}{0,17})^{1/2} = 2,5$, soit un chiffre nettement inférieur. Une loi en $T_1 \propto T^{-2}$ donnerait une variation de $(\frac{1,1}{0,17})^2 = 43$. La loi de variation expérimentale est donc intermédiaire entre ces deux cas limites.

II.4 - Polarisation dynamique des fluor

II.4.a - Procédure expérimentale

La raie de résonance électronique est saturable, du moins partiellement, avec un klystron pouvant fournir quelques centaines de milliwatt, aux températures de l'hélium liquide. Cette saturation est accompagnée par une forte augmentation de la polarisation nucléaire. Pour une puissance hyperfréquence donnée, la courbe de l'augmentation nucléaire en fonction du champ magnétique a la forme de la raie d'absorption électronique. Le signe de l'augmentation de la polarisation des ^{19}F est toujours positif. Aucune trace d'effet solide n'a pu être détectée, même dans les échantillons les moins dopés. La grandeur et le signe de l'augmentation par effet Overhauser correspondant à une saturation complète de la raie électronique, fournissent des renseignements sur la nature du couplage électron-noyaux responsable de la relaxation nucléaire, et la valeur du temps de corrélation. Ces résultats seront exploités dans la seconde partie du paragraphe.

Pour le maximum de puissance hyperfréquence utilisable dans la cavité (qui est mesurée dans l'appendice B) la saturation électronique n'est pas complète : les augmentations obtenues sont respectivement :

échantillon	augmentation à 4,2 K	augmentation à 1,2 K
0,003 %	non mesurée	13
0,03 %	60	120
1 %	30	50

Pour évaluer l'augmentation à puissance infinie, il est commode de tracer la courbe $\frac{1}{\mathscr{A}-1} = f(\frac{P_o}{P})$, où $\mathscr{A}$ est l'augmentation et P la puissance hyperfréquence. Nous faisons l'hypothèse que la diffusion spectrale est suffisamment efficace entre les diverses parties de la raie électronique pour saturer uniformément cette dernière. L'augmentation Overhauser est donnée par la formule :

$$\mathscr{A}_F = 1+s\xi_F \qquad (8)$$

où s est le coefficient de saturation de la raie électronique : $\frac{S_o-\langle S_z\rangle}{S_o} = \frac{\alpha P}{1+\alpha P}$ et ξ_F un nombre compris entre $-\frac{\gamma_e}{\gamma_n}$ et $+\frac{1}{2}\frac{\gamma_e}{\gamma_n}$ (voir II.4.2).

Si, en plus de leur interaction avec les électrons de semi-conduction, les noyaux sont couplés à des impuretés paramagnétiques parasites, contribuant à la relaxation totale des noyaux dans la proportion $1-f_F$ ($0 \leqslant f_F \leqslant 1$), ξ_F doit être remplacé par $f_F\xi_F$ dans la formule (8), qui peut s'écrire encore :

$$\frac{1}{\mathscr{A}_F-1} = \frac{1}{f_F\xi_F}\left(1+\frac{1}{\alpha P}\right)$$

la courbe $\frac{1}{\mathscr{A}_F-1} = f(\frac{P_o}{P})$ est une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à $\frac{1}{f_F\xi_F}$. Une courbe de ce genre a été tracée (figure 8) pour l'augmentation Overhauser des F^{19} dans l'échantillon 0,03 % à 1,4 K . Afin d'obtenir des résultats corrects, il faut prendre soin de rester au centre de la raie de résonance électronique lorsque varie la puissance hyperfréquence. Comme le champ "vu" par les électrons contient une composante proportionnelle à la polarisation des noyaux, un recentrage du champ magnétique statique est nécessaire aux fortes augmentations nucléaires. De plus, la puissance dissipée dans la cavité élève la température de l'échantillon de quelques dixièmes de degré K. Les augmentations sont donc ramenées à la plus haute température atteinte par l'échantillon (correspondant à la puissance hyperfréquence maximale) en supposant que la variation thermique du temps de corrélation τ_e est négligeable.

Le résultat de l'extrapolation pour l'échantillon dopé à 0,03 % donne $\frac{1}{f_F\xi_F} = (1{,}29 \pm 0{,}1)\ 10^{-3}$, soit $f_F\xi_F \sim 770 \pm 100$. Comme $f_F \leqslant 1$ et $f_F\xi_F \leqslant -\frac{\gamma_e}{\gamma_n} = 690$, on en déduit aux erreurs près que $f_F=1$ et $\xi_F=690$. Pour l'échantillon dopé à 1 % le résultat de l'extrapolation donne $\frac{1}{f_F\xi_F} = (3{,}5 \pm 1)10^{-3}$ soit $f_F\xi_F \sim 350$ (figure 8).

II.4.b - Interprétation des résultats

La relaxation nucléaire est due aux fluctuations aléatoires des interactions électrons-noyaux. Lorsque l'électron occupe un site d'yttrium il exerce avec les fluor qui l'entourent une interaction dipolaire et une interaction scalaire hyperfine. Pour simplifier l'écriture, nous écrirons simplement I_z et S_z les valeurs moyennes $\langle I_z \rangle$ et $\langle S_z \rangle$ des spins électroniques et nucléaires le long du champ, et I_o et S_o les valeurs d'équilibre thermique. Lorsque les électrons obéissent à une statistique de Boltzman, on peut écrire [25] :

$$\frac{dI_z}{dt} = -\rho_I (I_z - I_o) - \sigma_I (S_z - S_o) \quad .$$

Si on sature la résonance électronique $[S-S_o = -sS_o, \ (0 \leqslant s \leqslant 1)]$, on obtient en régime permanent $I_z = I_o + s \frac{\sigma_I}{\rho_I} S_o$. Si $|\sigma_I / \rho_I|$ est de l'ordre de l'unité, une saturation électronique notable confère à la polarisation nucléaire 2I une valeur de l'ordre de la polarisation électronique d'équilibre thermique $2S_o$ (effet Overhauser). Nous allons faire l'hypothèse que le mouvement des électrons peut être décrit par une équation de diffusion isotrope, et que les fonctions de corrélation des interactions électron-noyaux sont de la forme $e^{-t/\tau}$.

On peut montrer que lorsque la relaxation nucléaire a lieu par modulation par le mouvement de l'interaction hyperfine scalaire, on a [25] :

$$\sigma_I = \alpha_s \frac{-\tau}{1+\omega_e^2 \tau^2}$$

$$\rho_I = \alpha_s \frac{\tau}{1+\omega_e^2 \tau^2} \quad ,$$

où α_S est un coefficient de proportionnalité dépendant de la grandeur de l'interaction hyperfine.

Lorsque la relaxation nucléaire a lieu par modulation par le mouvement de l'interaction dipolaire, on a [25] :

$$\sigma_I = \alpha_d \frac{5}{2} \frac{\tau}{1+\omega_e^2 \tau^2}$$

$$\rho_I = \alpha_d \left(\frac{7}{2} \frac{\tau}{1+\omega_e^2 \tau^2} + \frac{3}{2} \frac{\tau}{1+\omega_n^2 \tau^2} \right)$$

le terme $\frac{\tau}{1+\omega_n^2\tau^2}$ provient de la présence dans l'hamiltonien dipolaire de termes du genre $S_z I^{\pm}$ capables de retourner un spin nucléaire sans affecter le spin électronique, en mettant en jeu uniquement l'énergie $\hbar\omega_n$ (ces termes étaient absents dans l'interaction scalaire). α_d est un certain coefficient dépendant de la grandeur de l'interaction dipolaire.

S'il y a à la fois des interactions scalaires et dipolaires, on peut ajouter indépendamment leurs contributions aux temps de relaxation [25], et on peut donc écrire :

$$\frac{\sigma_I}{\rho_I} = \frac{\left(5/2 - \frac{\alpha_s}{\alpha_d}\right)\left(1+\omega_I^2\tau^2\right)}{\left(7/2 + \frac{\alpha_s}{\alpha_d}\right)\left(1+\omega_I^2\tau^2\right) + \frac{3}{2}\left(1+\omega_S^2\tau^2\right)}$$

Si $\frac{\alpha_s}{\alpha_d} \to \infty$ on retrouve le résultat de l'interaction scalaire seule : $\frac{\sigma_I}{\rho_I} \to -1$; si par contre $\frac{\alpha_s}{\alpha_d} = 0$ le rapport $\frac{\sigma_I}{\rho_I}$ dépend de τ : pour $\tau \to 0$ on trouve $\frac{\sigma_I}{\rho_I} = +\frac{1}{2}$ alors que pour $\tau \to \infty$, $\frac{\sigma_I}{\rho_I} \to 0$ (pas d'effet Overhauser). Nous avons tracé (figure 9) le réseau de courbes $\frac{\sigma}{\rho} = f(\omega_S\tau)$ pour des valeurs de $\frac{\alpha_s}{\alpha_d}$ allant de 0 à 10^8. Ce réseau permet, connaissant τ et $\frac{\sigma_I}{\rho_I}$ (donné par l'extrapolation de l'effet Overhauser à puissance infinie) de déduire $\frac{\alpha_s}{\alpha_d}$: dire que $\frac{\sigma_I}{\rho_I}$ est proche de -1 est équivalent à dire que $\frac{\alpha_s}{\alpha_d}$ et τ sont tels que le terme de relaxation scalaire l'emporte dans ρ_I . Des mesures de largeur de raie électronique en fonction de la température, nous avons déduit que vers 1,5 K τ est de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-10} s dans les échantillons dopés à 1 % Y et 0,03 % Y. L'extrapolation de l'effet Overhauser pour l'échantillon dopé à 0,03 % Y indique que $\frac{\sigma_I}{\rho_I} \sim -1$ donc nous en déduisons que pour cet échantillon les fluor relaxent presque uniquement par interaction scalaire avec les électrons. On verra au paragraphe II.9 que, symétriquement, les électrons sont relaxés par cette même interaction, du moins dans une proportion notable.

Pour l'échantillon dopé à 1 % l'extrapolation est plus imprécise parce que l'augmentation à puissance maximale, de l'ordre de 50, est encore loin du rapport $-\frac{\gamma_e}{\gamma_n} = 690$. La courbe 2 de la figure 8 suggère que $\frac{\sigma_I}{\rho_I}$ est de l'ordre de $-\frac{1}{2}$. Il faut remarquer que dans cet échantillon nous avons relevé la présence d'une quantité importante d'impuretés (visibles sur le spectre électronique), pouvant constituer une "fuite" de relaxation pour les noyaux, en d'autres termes "alourdir" le terme ρ_I sans toucher au terme σ_I . On pourrait

alors avoir pour cet échantillon :

$$f_F = 0{,}5 \quad \text{et} \quad \xi_F = -1 \quad .$$

Pour les échantillons moins dopés (0,01 % et 0,003 %) l'extrapolation de l'effet Overhauser est tout à fait impossible par suite de la faiblesse de l'augmentation. On sait cependant que $\frac{\alpha_s}{\alpha_d} > 5/2$ puisque l'augmentation est positive $\left(\frac{\sigma_I}{\rho_I} < 0\right)$. En fait, on ne s'attend pas à un changement du signe de l'effet Overhauser pour les faibles concentrations. On sait bien en effet que dans le modèle des électrons localisés autour des impuretés, la relaxation "globale" nucléaire fait appel à la diffusion de spin. Seuls les noyaux proches des impuretés relaxent assez rapidement. Au-delà d'une certaine distance b (qui sera explicitée au paragraphe III.2) la probabilité de relaxation directe est tellement faible (puisqu'elle décroit comme e^{-4r/a^*} pour l'interaction scalaire et $1/r^6$ pour l'interaction dipolaire) que c'est la diffusion de spin à partir des régions proches des impuretés qui assure la relaxation. Le rapport $\frac{\alpha_s^{moy.}}{\alpha_d^{moy.}} = \theta$ dépend donc de certaines moyennes des interactions respectives dans les régions proches des impuretés. Si on suppose que la forme de la fonction d'onde est indépendante de la concentration, θ doit être indépendant de la concentration. Par contre, le temps de corrélation τ dépend de la concentration dans le modèle du hopping, par l'intermédiaire de la distance moyenne entre impuretés. Quand on diminue la concentration, on se déplace donc vers la droite sur une courbe $\theta = cte$ du réseau de la figure 28. Prenons toujours pour l'échantillon dopé à 0,03 % Y et à 1,5 K τ de l'ordre de 10^{-10}, donc $\omega_e \tau \sim 10$. L'examen des courbes de la figure 28 montre que, avec $\theta << 10^6$, σ_I/ρ_I va diminuer notablement si on allonge τ . L'allongement de τ a aussi pour effet de diminuer le rétrécissement par le mouvement de la raie électronique ; pour une puissance hyperfréquence donnée, la raie électronique est donc moins saturée, et cela se traduit aussi par une diminution de l'effet Overhauser, même en supposant que σ_I/ρ_I est inchangé, c'est-à-dire $\theta >> 10^6$.

En fait il est très peu probable que $\theta >> 10^6$. On peut, par un calcul grossier, évaluer une quantité à laquelle θ est certainement inférieur : pour des noyaux à une distance de l'impureté supérieure, disons, au rayon de Bohr a^* , l'interaction dipolaire peut se calculer en supposant l'électron localisé sur l'impureté, et la relaxation d'origine dipolaire s'écrit : $\frac{2}{5} \gamma_e^2 \gamma_n^2 \hbar^2 \, S(S+1) \, \frac{1}{r^6} \times$ [termes dépendant de τ] . Alors que la relaxation d'origine

scalaire vaut $\frac{2}{3} A_o^2 S(S+1) e^{-4r/a^*} \times$[termes dépendant de τ], où dans les 2 termes r est la distance à l'impureté. Localement le rapport $\frac{\alpha_s}{\alpha_d}$ peut donc s'écrire

$$\frac{5A_o^2}{3\gamma_e^2\gamma_n^2\hbar^2} r^6 e^{-4r/a^*}, \text{ soit, avec } A_o = 1{,}5\ 10^8 \text{ et } a^* = 5\text{Å} :$$

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_d}(r) = 0{,}2\ r^6 e^{-0{,}8r}, \text{ si } r \text{ est exprimé en Å} .$$

Ce rapport est maximum pour $r = \frac{6}{0{,}8} = 7{,}5$ Å et vaut alors 88.

Eu égard à la grossièreté de nos hypothèses, et à l'imprécision sur les données expérimentales A_o et a^*, cette valeur 88 est sujette à une forte incertitude. En considérant les courbes de la figure 9, et sachant que pour l'échantillon dopé à 0,03 % $\frac{\sigma_I}{\rho_I} \sim -1$ à 1,4 K alors que $\omega_I \tau \sim 10^{-2}$ à 10^{-1}, on voit qu'une valeur de θ de plusieurs centaines, ou peut être quelques 10^3 serait plus probable. Mais en tout cas notre calcul montre que θ n'est certainement pas supérieur à 10^6 ; donc, un abaissement de la concentration, ou de la température peut nous amener dans des régions où $|\frac{\sigma_I}{\rho_I}| << 1$, c'est-à-dire où la relaxation d'origine dipolaire prédomine.

Dans la région haute température, la situation semble plus claire. La relaxation nucléaire de l'échantillon 0,03 % étant scalaire à basse température, elle l'est a fortiori à plus haute température, notamment dans la région du minimum de T_1^{Fluor} (125 K). En observant les courbes expérimentales de la figure 5 on est d'autre part frappé par la ressemblance de toutes les courbes $T_1 = f(T)$ pour les échantillons de différents dopages. Ceci nous conduit à penser que, dans le domaine $50\ K \leqslant T \leqslant 300\ K$, la relaxation nucléaire est certainement d'origine scalaire, même pour les échantillons les moins dopés que nous ayons étudiés. C'est ce qui nous a permis d'écrire au paragraphe II.3.b que $\omega_e \tau = 1$ lorsque le temps de relaxation du fluor passe par un minimum en fonction de la température, c'est-à-dire vers 125 K.

II.5 - Déplacement de la raie de résonance des fluor

II.5.a - Théorie

Dans les échantillons les plus dopés, on doit pouvoir observer un déplacement de la fréquence de résonance nucléaire, dû à l'interaction de

contact A $\vec{I}.\vec{S}$ entre électrons et noyaux. Ce déplacement (Knight shift), si la probabilité de présence électronique $|\psi|^2$ était uniforme dans tout l'échantillon, serait égal à $-\frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_n\hbar|\psi|^2\sum\langle S_z\rangle$ où la somme s'étend sur tous les électrons du volume unité dans lequel $|\psi|^2$ est normalisée, et où $\langle S_z\rangle$ représente la valeur moyenne de la composante le long du champ d'un spin électronique. En fait, $|\psi|^2$ est loin d'être uniforme dans l'échantillon, et il y a différentes "classes" de noyaux, subissant des déplacements différents (figure 10).

Considérons un certain fluor pris au hasard dans l'échantillon. Il subit, de la part d'une impureté d dont la probabilité d'occupation par un électron est p_d et qui est située à une distance r du fluor considéré, un déplacement ω égal à $-\frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_n h|\psi(r)|^2\langle S_z\rangle p_d$.

Dans le modèle d'une fonction d'onde hydrogénoide,

$$\psi(r) = \psi(0)\, e^{-r/a^*} ,$$

posons : $$\omega_1 = -\frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_n\hbar|\psi(0)|^2\langle S_z\rangle p_d = A_o\langle S_z\rangle p_d .$$

On a alors : $$\omega = \omega_1\, e^{-2r/a^*} .$$

Soit $f(\omega)$ la fonction de répartition du déplacement. Par définition, $f(\omega)\,d\omega$ représente la probabilité pour que le fluor considéré subisse un déplacement compris entre ω et $\omega+d\omega$. Le calcul exact de $f(\omega)$ par une méthode statistique, analogue à celle exposée dans l'appendice D, conduit à une expression impossible à évaluer au moyen des fonctions élémentaires. Nous allons établir une forme analytique approchée de $f(\omega)$, en faisant l'hypothèse que, par suite de la décroissance rapide de la fonction e^{-2r/a^*} , chaque fluor n'est influencé que par une seule impureté. On démontre [32] que la probabilité pour l'impureté la plus proche du fluor considéré de se trouver à une distance comprise entre r et r+dr est égale à :

$$P(r)dr = \frac{3r^2}{R_o^3}\, e^{-(r/R_o)^3}\, dr$$

où R_o est la distance moyenne entre impuretés, définie par $R_o = (3/4\pi N)^{1/3}$.

En supposant que toutes les impuretés ont la même probabilité d'être occupées par un électron ($p_d = x$, $\forall d$, où x est le taux de conversion), la fonction $f(\omega)$ s'obtient en posant :

$$f(\omega)\, d\omega = |P(r)dr|$$

soit, avec

$$r = -\frac{a^*}{2} \operatorname{Log} \frac{\omega}{\omega_1} \quad ,$$

$$f(\omega) = \frac{3}{8\xi^3} \frac{1}{\omega} \operatorname{Log}^2 \frac{\omega}{\omega_1}\, e^{\frac{1}{8\xi^3} \operatorname{Log}^3 \frac{\omega}{\omega_1}}$$

où

$$\xi = R_o/a^* \quad \text{et} \quad \omega_1 = A_o \langle S_z \rangle x \quad .$$

L'allure de la fonction $f(\omega)$ est représentée figure 10 pour $\xi = 2$. Soit $\chi''(\omega)$ la partie imaginaire de la susceptibilité de radiofréquence des fluor, en l'absence de déplacement nucléaire. Pour $\omega < \Delta\omega_I$, où $\Delta\omega_I$ est la largeur de raie dipolaire des fluor, le signal d'absorption en présence de déplacement inhomogène est proportionnel à la convolution :

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi''(\omega - u)\, f(u)du$$

Nous utiliserons également cette formule pour décrire le signal dans le cas où $\omega > \Delta\omega_I$, bien qu'elle soit en toute rigueur incorrecte ; en effet les termes "flip-flop" $I_i^+ I_j^-$ relatifs aux spins de fluor subissant un fort déplacement inhomogène ne sont pas séculaires : pour ces spins, la fonction $\chi''(\omega)$ a alors une largeur plus faible et une forme différente.

En examinant les courbes des figures 12 et 13, on constate que le signal d'absorption est très peu différent de celui qu'on obtiendrait en l'absence de déplacement. On en conclut que la fonction $f(\omega)$ ne présente de valeur notable que dans une très petite région de l'espace des ω, centrée sur $\bar{\omega}$, et inférieure à $\Delta\omega_I$. Lorsque $\xi \lesssim 2$, on peut donner une estimation de $\bar{\omega}$ en considérant que la fonction $f(\omega)$ passe par un maximum lorsque

$$\operatorname{Log}^3 \frac{\omega}{\omega_1} \sim -8\xi^3 \quad , \quad \text{soit} \quad \bar{\omega} \sim \omega_1\, e^{-2R_o/a^*}$$

avec nos valeurs expérimentales $A_o = 1{,}5\ 10^8$ Hz, $R_o = 9{,}5$ Å (pour l'échan-

tillon dopé à 1 %), $x = 1\ \%$, $\langle S_z \rangle \sim -0,1$ (à 1,4 K dans un champ de 3 kG), et $a^* \sim 4,7$ Å , on a $\xi \sim 2$ et on trouve :

$$-\omega_1 \sim 1,5\ 10^5 \text{ Hz} = 37 \text{ Gauss}$$
$$-\bar{\omega} \sim 2,7\ 10^3 \text{ Hz} = 0,7 \text{ Gauss.}$$

Au lieu de supposer que toutes les impuretés ont la même probabilité x d'être occupées par un électron, on aurait pu, au contraire, supposer que $p_d=1$ pour certaines impuretés, dont l'énergie est inférieure au niveau de Fermi, et $p_d=0$ pour les autres. $f(\omega)$ est alors toujours donné par la même formule que précédemment, en modifiant ξ et ω_1 comme suit :

1) en supposant que les impuretés de basse énergie sont réparties au hasard dans l'échantillon, R_o doit être remplacé par $R_1 = (3/4\pi n)^{1/3}$, où n est la densité électronique ; on a alors :

$$\xi = R_1/a^*$$

2) puisque $p_d=1$ pour les impuretés considérées, ω_1 s'écrit maintenant :

$$\omega_1 = A_o \langle S_z \rangle \quad .$$

Pour l'échantillon dopé à 1 %, $n \simeq 2,5\ 10^{18}$ cm^{-3} et R_1 est de l'ordre de 47 Å. En utilisant les mêmes valeurs de A_o et a^* que précédemment on trouve alors :

$$-\omega_1 \sim 1,5 \text{ MHz} \sim 370 \text{ Gauss}$$
$$-\omega \sim 2,7\ 10^{-3} \text{ Hz} \sim 0,7\ 10^{-6} \text{ Gauss.}$$

Cette dernière quantité n'est pas mesurable; elle est d'ailleurs inférieure au déplacement nucléaire moyen dû à l'interaction dipolaire avec les électrons (qui est différent de zéro pour un échantillon non sphérique) et que nous avons négligé jusqu'à présent.

Pour voir laquelle de nos deux hypothèses est correcte, nous avons mesuré le déplacement nucléaire dans l'échantillon dopé à 1 %.

II.5.b - Méthode expérimentale

La méthode employée consiste à moduler par tout ou rien la puissance hyperfréquence envoyée dans la cavité (figure 11). Soient P_o la puissance hyperfréquence maximale, s le coefficient de saturation électronique lorsqu'on applique la puissance P_o, et $2\pi/\Omega$ la fréquence de modulation : soit en outre $\Delta H \sim \overline{\omega}/\gamma_n$ le déplacement nucléaire lorsque les spins électroniques ne sont pas saturés. Lorsqu'on applique l'hyperfréquence P_o, la polarisation électronique est réduite par un facteur 1-s et le déplacement devient $\Delta H(1-s)$

Le champ magnétique "vu" par les noyaux est la superposition d'un champ statique :

$$\Delta H(1-s/2)$$

et d'un champ périodique :

$$\frac{s}{2}\,\Delta H\, f_\Omega(t) \quad ,$$

où $f_\Omega(t)$ est une fonction carrée de valeur moyenne nulle (figure 11). Nous avons supposé que la période $2\pi/\Omega$ est très supérieure au temps de relaxation électronique, de façon que la polarisation électronique suive instantanément les variations de la puissance hyperfréquence. En outre, Ω est choisi tel que : $2\pi/\Omega >> T_1^{Fluor}$, afin que la polarisation nucléaire due à l'effet Overhauser ne puisse pas suivre les variations rapides de $f_\Omega(t)$: sa valeur d'équilibre est alors la polarisation créée par la puissance hyperfréquence moyenne $P_o/2$.

$\frac{s}{2}\,\Delta H\, f(t)$ joue le rôle d'une modulation de champ analogue à celle créée par une bobine de modulation extérieure. En balayant lentement la fréquence d'observation des noyaux on peut donc observer à l'aide d'un détecteur synchrone (lock-in) un signal proportionnel à la dérivée de la raie d'absorption d'une part, et à la "pseudo-modulation de champ" $\frac{s}{2}\,\Delta H$ d'autre part (à condition que cette dernière soit inférieure à la largeur de raie dipolaire). Il faut maintenant calibrer la "pseudo-modulation de champ". Pour cela on établit la puissance hyperfréquence en continu à une valeur $P_o/2$, et on produit une modulation de champ externe, d'une amplitude connue $\Delta H_m/2$. La polarisation nucléaire est la même que dans l'expérience précédente et le signal recueilli au lock-in est maintenant proportionnel à $\Delta H_m/2$. Le rapport des signaux

obtenus dans les deux expériences est égal à $s\ \Delta H/\Delta H_m$.

Pour déterminer s on utilise les résultats des expériences d'effet Overhauser qui ont établi pour l'échantillon dopé à 1 % que :

$$\mathscr{A} = 1+350\ s$$

dans nos conditions expérimentales $\mathscr{A} \sim 50$, donc :

$$s \sim 50/350 \simeq 0,14 \quad .$$

Des résultats exposés figure 12 on tire :

$$s\ \Delta H/\Delta H_m \sim 2,6\ 10^{-2} \qquad \text{avec} \qquad \Delta H_m = 2 \text{ Gauss}$$

d'où $$\Delta H \sim 0,37 \text{ Gauss} \quad .$$

II.5.c - Critique de la méthode employée

En fait le signal obtenu par "pseudo-modulation de champ" n'est pas exactement semblable au signal obtenu avec une modulation de champ externe. Au paragraphe II.4.b nos raisonnement supposaient toujours que le déplacement est homogène dans tout l'échantillon ; nous allons maintenant examiner ce qui se passe lorsque la fonction de distribution $f(\omega)$ a une largeur finie.

En présence d'une modulation de champ externe le signal obtenu au lock-in est proportionnel à la modulation et à la dérivée du signal d'absorption soit :

$$S_1 = \gamma_n \frac{\Delta H_m}{2} \frac{d}{d\omega} \int \chi''(\omega-u)\ f(u)du$$

ou encore : $$S_1 = \gamma_n \frac{\Delta H_m}{2} \int \frac{d}{d\omega} \chi''(\omega-u)\ f(u)du \quad .$$

Par contre, dans les expériences de "pseudo-modulation de champ", le signal est proportionnel à :

$$S_2 = \frac{1}{2} \int \chi''(\omega-u) \left[\frac{1}{1-s} f\left(\frac{u}{1-s}\right) - f(u)\right] du \quad ,$$

puisque, en présence de saturation électronique, $f(\omega)d\omega$ devient $f\left(\frac{\omega}{1-s}\right) d\left(\frac{\omega}{1-s}\right)$. Dans toutes nos expériences, s est assez petit pour qu'on puisse développer :

$$f\left(\frac{u}{1-s}\right) = f\left(u+\frac{su}{1-s}\right) = f(u) + \frac{s}{1-s}\, u\, \frac{d}{du} f(u) + \ldots$$

soit, en ne gardant que les termes du 1er ordre en s :

$$S_2 = \frac{s}{2}\int \chi''(\omega-u)\ f(u)du + \frac{s}{2}\int \chi''(\omega-u)u\ d\left[f(u)\right] \quad .$$

Intégrons la seconde intégrale par parties. On trouve :

$$\left[\chi''(\omega-u)u\ f(u)\right]_{-\infty}^{+\infty} - \int uf(u)\ \frac{d}{du}\ \chi''(\omega-u)du - \int \chi''(\omega-u)\ f(u)du$$

la partie toute intégrée est nulle à cause de $\chi''(\omega-u)$ et il reste finalement :

$$S_2 = \frac{s}{2}\int \frac{d}{d\omega}\ \chi''(\omega-u)u\ f(u)du$$

alors que

$$S_1 = \gamma_n \frac{\Delta H_m}{2}\int \frac{d}{d\omega}\ \chi''(\omega-u)\ f(u)du$$

si $f(u)$ était une fonction δ centrée sur $\bar{\omega}$ on retrouverait que :

$$S_2 = \frac{-s\bar{\omega}}{2}\frac{d}{d\omega}\ \chi''(\omega-\bar{\omega})$$

et

$$S_1 = \gamma_n \frac{\Delta H_m}{2}\frac{d}{d\omega}\ \chi''(\omega-\bar{\omega}) \quad .$$

En fait, si $f(u)$ peut être assimilée à une fonction δ comme le prouve la forme peu distordue de la raie obtenue avec une modulation extérieure, il n'en est pas de même de $uf(u)$, qui décroît beaucoup plus lentement en fonction de u (pour u grand, $f(u) \sim \frac{1}{u}\ \mathrm{Log}^2\frac{u}{\omega_1}$, alors que $uf(u) \sim \mathrm{Log}^2\frac{u}{\omega_1}$) .

Il en résulte une distorsion de la courbe obtenue par "pseudo-modulation de champ", ce qui entache la valeur de $\bar{\omega}$ d'une certaine imprécision expérimentale. En fait l'imprécision se trouve aussi au niveau de la définition du déplacement : étant inhomogène, il n'est pas susceptible d'une définition unique. Nous nous contenterons donc du résultat obtenu comme donnant un bon ordre de grandeur du déplacement loin des impuretés. A titre de vérification nous avons effectué l'expérience de "pseudo-modulation de champ" pour deux

orientations différentes du champ magnétique : une première où la largeur de raie des fluor est de 5 Gauss (figure 12), une deuxième où la largeur est 10 Gauss (figure 13). On s'attend à ce que la distorsion soit différente sur deux raies de largeur différente. Le résultat obtenu dans les deux cas est le même aux erreurs près, soit $\Delta H \sim 0,4$ Gauss , ou $\Delta H/H \sim 1,2\ 10^{-4}$.

II.5.d - Interprétation des résultats

Le bon accord avec le calcul théorique (0,7 Gauss) où on avait supposé que les électrons ont une probabilité de présence homogène et égale au taux de conversion peut être considéré comme fortuit, étant données les approximations faites en II.5.a . Il permet cependant de rejeter l'hypothèse contraire où on supposait les électrons localisés sur certaines sites de basse énergie, à moins de supposer que le rayon de Bohr (évalué à 4,7 Å pour les faibles concentrations) a considérablement augmenté aux fortes concentrations. Lorsque les impuretés sont proches l'une de l'autre, l'interaction entre électrons peut modifier la forme de la fonction d'onde loin des impuretés. Ce point de vue a été soutenu par Mott [48]. Pour obtenir un déplacement de l'ordre du Gauss dans le modèle des électrons localisés, il faut supposer que le rayon de Bohr est égal à 14 Å ; avec un rayon de Bohr de 14 Å la concentration critique de la transition métal isolant est de l'ordre de $4\ 10^{18}$ cm^{-3} . La concentration électronique étant de l'ordre de $2,5\ 10^{18}$ cm^{-3} pour notre échantillon (dopé à 1 %), on serait très proche de la transition métal-isolant. Il n'existe pas de description rigoureuse de la fonction d'onde électronique dans ce domaine.

II.6 - Déplacement électronique

De même que la fréquence de résonance nucléaire est déplacée par l'interaction scalaire hyperfine, de même la fréquence de résonance électronique est déplacée par la quantité :

$$D_e = - \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar \sum_n |\psi|^2 \ I_z \quad ,$$

où la somme s'étend sur tous les spins nucléaires d'un volume unité, dans lequel est normalisée $|\psi|^2$. Comme au paragraphe II.4, nous faisons l'hypothèse que la diffusion spectrale à l'intérieur de la raie électronique est suffisamment rapide pour que la saturation électronique soit homogène dans l'échantillon. Nous supposons en outre que, en régime permanent, la polarisation

des fluor est homogène autour d'une impureté. Soient $\mathscr{A}$ l'augmentation Overhauser des fluor $\left(\mathscr{A} = \frac{\langle I_z \rangle}{I_o}\right)$ et N_I leur densité. On a :

$$D_e = \mathscr{A}\, D'_e$$

avec $$D'_e = -\frac{8\pi}{3}\,\gamma_e \gamma_n \hbar\, N_I\, \langle I_z \rangle_o\, |\psi|^2_{moy.} \quad ,$$

où $|\psi|^2_{moy.}$ est la moyenne de $|\psi|(r)|^2$ sur un volume unité V_o entourant une impureté.

Avec nos hypothèses, l'effet de l'hyperfréquence en tout point de la raie électronique est de créer une saturation de l'énergie Zeeman proportionnelle au signal d'absorption observé. Soit $F_e(\omega)$ le signal d'absorption, où, par un procédé quelconque, la polarisation nucléaire est maintenue à sa valeur d'équilibre thermique $2I_o$. L'origine des ω est choisie au centre de $F_e(\omega)$. Etudions la forme du signal d'absorption obtenu en balayant lentement le champ magnétique, lorsque on laisse polariser librement les noyaux par effet Overhauser.

Le champ effectif vu par les électrons ω (exprimé en unités de fréquence électronique) est la somme du champ extérieur ω' et du déplacement créé par la polarisation des noyaux :

$$D_e - D'_e = (\mathscr{A}-1)\, D'_e = s\, \frac{\sigma_I}{\rho_I}\, \frac{\gamma_e}{\gamma_n}\, D'_e \quad ,$$

avec $$s = \frac{\alpha\, F_e(\omega)}{1+\alpha\, F_e(\omega)} \quad ,$$

où α est proportionnel à la puissance hyperfréquence.

Pour $\alpha << 1/F_e(0)$, on a : $s \sim \alpha\, F_e(\omega)$

et il vient : $$D_e \sim \alpha\, F_e(\omega)\, \frac{\sigma_I}{\rho_I}\, \frac{\gamma_e}{\gamma_n}\, D'_e = \mu\, F_e(\omega) \quad .$$

Le signal d'absorption électronique en présence d'effet Overhauser est donné par ses coordonnées paramétriques :

$$\begin{cases} \omega' = \omega - \mu F_e(\omega) \\ y = F_e(\omega) \end{cases} .$$

On démontre (appendice A) que dans un système d'axes obliques dont les vecteurs unitaires $\vec{U}_1$ et $\vec{U}_2$ se déduisent de ceux des anciens axes $\vec{u}_1$ et $\vec{u}_2$ par les relations,

$$\begin{cases} \vec{U}_1 = \vec{u}_1 \\ \vec{U}_2 = \vec{u}_2 - \mu\vec{u}_1 \end{cases} ,$$

l'équation du signal d'absorption se réduit à :

$$Y = F_e(X) \qquad \text{(figures 14 et 15)} \quad .$$

La condition de validité de cette formule, $s \ll 1$, s'exprime en disant que l'augmentation Overhauser reste petite devant l'augmentation à puissance infinie.

On démontre également (appendice A) que le signal obtenu au lock-in (figure 19), lorsque la période de modulation du champ est plus petite que le temps de relaxation nucléaire T_1 , peut se déduire de la dérivée de la fonction $F_e(\omega)$ par un certain nombre de constructions géométriques. Inversement, connaissant le signal obtenu au lock-in, on peut reconstituer la dérivée de $F_e(\omega)$ (figure 16). Cette opération a été effectuée à 1,4 K sur l'échantillon dopé à 0,03 %, pour une puissance hyperfréquence qui, appliquée au centre de la raie électronique, produit une augmentation Overhauser des fluor de 120. Le résultat est exposé figure 17. Nous avons tracé sur le même graphique les dérivées d'une lorentzienne et d'une gaussienne ayant la même largeur pic à pic. On voit sur la figure 17 que la courbe obtenue a une forme intermédiaire entre celle d'une gaussienne et celle d'une lorentzienne. Nous avons fait l'hypothèse supplémentaire que la forme de raie d'absorption telle qu'elle est reconstituée figure 17 et la même qu'en l'absence de saturation, ce qui est justifié pour une saturation faible. La courbe de la figure 17 a été tracée à partir d'une origine arbitraire. Pour la placer par rapport à la courbe expérimentale afin d'en déduire le déplacement électronique, il faut l'intégrer puis se livrer à un certain nombre de constructions géométriques supplémentaires. Cette méthode est longue et peu précise. Il est plus simple de repérer le centre ω_o de la raie électronique pour différentes puissances hyperfréquences, en mesurant à

chaque fois l'augmentation Overhauser $\mathcal{A}$. La courbe $\omega_o = f(\mathcal{A})$ doit être une droite

$$\omega_o = \gamma_e H_o - D'_e \mathcal{A} \quad ,$$

dont la pente est précisément égale à D'_e .

En toute rigueur, la quantité D'_e mesurée par cette méthode est égale à : $D'_e\left(1+\frac{\mathcal{A}Cd}{\mathcal{A}F}\frac{D'^{Cd}_e}{D'^{F}_e}\right)$, où D'^{Cd}_e et D'^{F}_e sont les contributions, respectivement des cadmium et des fluor, au déplacement électronique. Nous verrons au paragraphe II.9 que D'_e est proche de D'^{F}_e .

On trouve pour l'échantillon dopé à 0,03 % (figure 18) $D'_e \sim 0{,}38$ Gauss et une valeur identique pour l'échantillon dopé à 1 %. L'incertitude est : $\pm$ 0,02 Gauss .

Toutes ces expériences, et notamment la détermination de D'_e , sont impossibles à réaliser sur les échantillons peu dopés (0,01 % 0,003 %) puisqu'on ne peut observer la raie de résonance électronique à basse température dans ces échantillons.

II.7 - Etude des fluor anormaux

Nous allons maintenant nous intéresser aux fluor proches des impuretés, qui subissent un déplacement de fréquence très supérieur à la largeur de raie dipolaire. Ils ne sont généralement pas observables directement par résonance nucléaire parce que leur nombre est insuffisant. Dans l'étude du déplacement de Knight, nous avons vu que ces fluor anormaux étaient responsables de la forme de raie particulière obtenue par pseudo-modulation de champ. Dans ce paragraphe nous allons observer leur effet sur la raie électronique, et tenter de comparer leur importance à celle des fluor normaux.

Pour mettre en évidence l'existence de spins de fluor voyant un champ local très supérieur au champ moyen, nous pouvons utiliser la brièveté de leur temps de relaxation. Le spectromètre de résonance électronique est réglé au centre de la raie électronique, avec une puissance hyperfréquence suffisante pour créer une augmentation Overhauser notable de la polarisation nucléaire. La fréquence de résonance des fluor normaux est égale à 13 320 kHz. Si on sature les fluor normaux, on détruit leur contribution au déplacement

électronique, ce qui équivaut à une diminution de champ. On crée donc un signal électronique proportionnel à la diminution de champ, dans la limite où cette dernière est inférieure à la largeur de raie électronique. Lorsqu'on cesse de saturer les fluor, le signal électronique retourne à zéro avec le temps de polarisation des fluor normaux, soit 0,57 secondes dans nos conditions expérimentales frigure 20, courbe 1). On sature ensuite les fluor anormaux en envoyant un champ de radiofréquence nettement en dehors de la raie de résonance des fluor, par exemple à 13 700 kHz ; puis au bout d'un temps de l'ordre de quelques secondes, on coupe la radiofréquence. Le signal électronique retourne alors à l'équilibre avec deux constantes de temps (figure 20, courbe 2). La constante de temps rapide, de l'ordre de 10 ms, est aussi le temps de réponse du spectromètre électronique ; les fluor anormaux ont certainement un temps de relaxation plus court que 10 ms. La constante de temps lente est égale à 0,57 secondes, soit le temps de polarisation des fluor normaux. D'autre part les contributions au déplacement électronique des fluor normaux et des anormaux sont du même ordre de grandeur.

Le fait qu'on ait réussi à saturer les fluor normaux en irradiant les fluor anormaux peut paraître surprenant : en effet leurs fréquences de résonance respectives sont séparées par 350 kHz, soit une distance nettement supérieur à la largeur de raie dipolaire, et il ne peut y avoir de diffusion de spin entre eux. En fait, l'explication du phénomène fait appel au couplage de relaxation entre électrons et fluor, qui sera étudié au paragraphe II.9 : une saturation des fluor anormaux entraîne une diminution de la saturation électronique, laquelle entraîne à son tour une diminution de l'effet Overhauser sur les fluor normaux. L'effet Overhauser sur l'échantillon dopé à 0,03 % étant complet pour les fluor, la polarisation de ces derniers est nécessairement homogène dans l'échantillon, à l'exception du paquet de fluor qu'on sature et dont la polarisation est nulle. Le signal électronique représenté sur la figure 20 est donc la superposition de deux effets :

1) le rétablissement de la contribution au déplacement électronique dû au paquet de fluor que l'on a saturé.

2) Le rétablissement du déplacement électronique dû à tous les autres paquets de fluor, dont l'augmentation Overhauser a diminué au cours de l'irradiation, parce que la saturation électronique a diminué.

Dans nos conditions expérimentales, l'augmentation Overhauser des fluor est égale à 29, et le déplacement électronique total à 11 Gauss. Cette valeur étant nettement inférieure à la largeur de raie électronique (~ 50 Gauss), le signal électronique qui apparaît lors d'une saturation des fluor est en première approximation proportionnel au déplacement induit et peut être calibré en Gauss. La figure 21 représente le signal électronique obtenu en balayant lentement la fréquence d'irradiation des fluor de 13 000 kHz à 14 000 kHz, avec différents niveaux de radiofréquence. Lorsque le niveau est faible, on sature surtout les fluor normaux et la courbe obtenue est symétrique (courbe 1). A plus fort niveau, on sature de plus en plus de fluor anormaux. Les courbes deviennent asymétriques (courbes 2-3-4-5-6-7), ce qui prouve que les fluor sont sensibles surtout à la valeur moyenne de la polarisation électronique. Si $\Delta\omega_o$ est la largeur de la raie électronique en l'absence de mouvement, et τ le temps de corrélation de l'interaction électron-fluor, on doit donc avoir : $\Delta\omega_o\tau < 1$. Cette dernière condition signifie également que la raie électronique est rétrécie par le mouvement.

Si $\Delta\omega_o\tau$ était nettement inférieur à l'unité les courbes de la figure 21 seraient toutes entières situées du côté $\nu_{Fluor} > 13\ 320$ kHz . Le fait qu'on obtienne un signal plus faible mais non négligeable dans la région $\nu_{Fluor} < 13\ 320$ kHz prouve que certains fluor voient un déplacement négatif et que $\Delta\omega_o\tau$ n'est pas très petit devant 1. Une valeur de $\Delta\omega_o\tau \sim 0{,}3$ pourrait expliquer la forme des courbes de la figure 21 ainsi que la forme de raie électronique (figure 17). L'étude des fluor anormaux confirme donc, indépendamment des expériences de résonance électronique, la relation entre τ et $\Delta\omega_o$.

La brièveté de la valeur de $\tau(\sim 3.10^{-10}$ s) qu'on en tire à l'aide des résultats du paragraphe II.2, nous permet de faire une remarque concernant le mouvement des électrons : τ représente le temps de corrélation du champ local d'origine électronique "vu" par un fluor et est égal à la plus petite des quantités T_1^e et τ_m , définies comme suit : T_1^e est le temps de relaxation électronique. τ_m est le temps au bout duquel l'électron a définitivement quitté le site d'yttrium qu'il occupait, pour être éventuellement remplacé par un <u>autre</u> électron. Puisque T_1^e est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} secondes, on a nécessairement : $\tau_m \sim \tau \sim 3.10^{-10}$ secondes.

Cette valeur de τ_m est incompatible avec un modèle où l'électron occuperait certains sites de basse énergie, formés de paires d'yttrium ayant une distance entre yttrium inférieure à la distance moyenne entre impuretés. En effet dans ces conditions l'électron, à basse température, ferait un grand nombre de fois l'aller et retour entre les deux sites, avant de quitter la paire et τ_m serait certainement $>> 3.10^{-10}$ s . Il faut donc supposer au contraire, que les électrons sont suffisamment mobiles dans le cristal pour que chaque site d'yttrium voit défiler plusieurs électrons différents en un temps de l'ordre de 10^{-10} s . Cette hypothèse n'est pas en contradiction avec les conclusions du paragraphe II.5 où nous avions trouvé que la probabilité de présence d'un électron sur un site d'yttrium était indépendante du site choisi et égale au taux de conversion.

L'étude des courbes 4,5,6 et 7 de la figure 21 permet d'obtenir un ordre de grandeur de ω_1 , défini au paragraphe II.5 comme le déplacement nucléaire maximum, vu par les fluor très proches des impuretés. L'allure des courbes suggère une valeur de $|\omega_1|$ de l'ordre de quelques Mégahertz. En utilisant la formule théorique :

$$\omega_1 = A_o \langle S_z \rangle x$$

(où x , pour l'échantillon dopé à 0,03 %, est égal à 0,25) on trouve, en prenant $A_o \sim 1,5\ 10^8$, $\omega_1 \sim 3,75$ Megahertz . La valeur de A_o tirée des mesures de largeur de raie électronique permet donc d'expliquer correctement l'étendue en fréquence des fluor anormaux.

Nous allons maintenant essayer de séparer la contribution D_o des fluor normaux de celle, D_1 , des fluor anormaux au déplacement électronique.

Pour une augmentation Overhauser des fluor $\mathcal{A} = 25,6$ le déplacement électronique total est :

$$D_e = \mathcal{A} D'_e = D_o + D_1 = 10 \text{ Gauss (paragraphe II.6)} \quad . \qquad (9)$$

Lorsqu'on établit la puissance hyperfréquence, le signal électronique évolue vers sa position d'équilibre avec deux constantes de temps, comme après une saturation des fluor normaux (figure 23). La partie rapide du signal correspond à la polarisation des fluor anormaux. La partie lente du signal est une exponentielle de constante de temps 0,6 seconde et correspond à la polarisation

de fluor normaux. S'il n'y avait pas d'effet dû au couplage de relaxation entre électrons et fluor, l'extrapolation à t=0 de la partie lente du signal aurait pour ordonnée D_o (figure 23). En fait, à cause des couplages, la quantité que l'on mesure n'est pas D_o mais

$$D_o + \varepsilon D_1 = 5 \text{ Gauss} \quad , \tag{10}$$

où ε représente la diminution, en valeur relative par rapport à sa valeur d'équilibre, de la polarisation des fluor anormaux lorsque les fluor normaux sont saturés ou ont une polarisation très faible. ε sera calculé au paragraphe II.9 . Dans les conditions expérimentales du présent paragraphe, $\varepsilon \sim 12,5\ \%$. On en tire à l'aide de (9) et (10)

$$D_o \sim 4,3 \text{ Gauss} \qquad D_1 \sim 5,7 \text{ Gauss}$$

soit

$$D_1/D_e \sim 0,6 \quad .$$

Sur la figure 21 nous avons reporté le point A d'abscisse 13 320 kHz et d'ordonnée $5 \times \frac{29}{26,5} = 5,5$ Gauss correspondant au signal électronique qu'on obtiendrait, avec une augmentation Overhauser initiale de 29, en saturant complètement les fluor normaux et eux seuls. On constate que les courbes 3,4,5,6 et 7 passent au-dessus de ce point ; on en conclut que, même en irradiant à la fréquence des fluor normaux, à fort niveau de radiofréquence, on sature certains fluor anormaux.

Le rapport expérimental $D_1/D_e \sim 0,6$ va nous permettre de calculer l'influence des fluor anormaux sur la relaxation électronique : soit b_o la "barrière" séparant les fluor normaux des anormaux. Le rapport D_1/D_e est égal à :

$$\frac{\sum\limits_{r<b_o} |\psi(r)|^2}{\sum |\psi(r)|^2} \quad .$$

Dans la théorie de la masse effective,

$$\psi(r) = \psi(0) \exp(-r/a^*) \quad ,$$

on a, en remplaçant les sommes discrètes par des intégrales :

$$D_1/D_e = 1-\left[1+2(b_o/a^*) + 2(b_o/a^*)^2\right] \exp(-2b_o/a^*) \quad .$$

Nous avons tracé figure 24 (courbe 1) la courbe $D_o/D_1=f(b_o/a^*)$. Avec $D_1/D_e \sim 0,6$, on trouve graphiquement :

$$b_o/a^* \sim 6 \quad .$$

En supposant que la relaxation électronique $1/T_{1e}$ est due principalement à la modulation du couplage scalaire électrons-fluor, on a, avec les mêmes approximations que précédemment :

$$\frac{1/T^a_{1e}}{1/T_{1e}} = \frac{\int_o^{b_o} |\psi(r)|^4 \, r^2 dr}{\int_o^{\infty} |\psi(r)|^4 \, r^2 \, dr} = f(2b_o/a^*) \quad ,$$

où $1/T^a_{1e}$ est la partie de la relaxation électronique $1/T_{1e}$ qui provient du couplage avec les fluor anormaux, et où f est la même fonction que précédemment.

Avec la valeur de $b_o/a^* \sim 6$ déterminée par le rapport expérimental D_1/D_e , on trouve graphiquement (figure 24, courbe 2) :

$$\frac{1/T^a_{1e}}{1/T_{1e}} \sim 0,95 \quad .$$

En résumé, nous avons établi dans ce paragraphe que la contribution des fluor anormaux à la relaxation électronique est 20 fois supérieure à celle des fluor normaux, alors que leur contribution au déplacement électronique est comparable à celle des fluor normaux. La valeur du rapport $\frac{1/T^a_{1e}}{1/T_{1e}}$ que nous avons calculée ici, et dont malheureusement il n'existe pas de vérification expérimentale simple, nous servira au paragraphe II.9 pour déterminer les coefficients des équations couplées.

En outre, nous avons vu que la répartition des fréquences de résonance des fluor anormaux pouvait être correctement expliquée par les valeurs de A_o (constante de couplage hyperfin) et τ (temps de corrélation de l'interaction électron-fluor) que nous avions déduites des expériences de résonance électronique (II.2).

Enfin, le fait qu'on puisse diminuer la polarisation Overhauser des fluor normaux en saturant des fluor anormaux, alors que la diffusion de spin ne peut avoir lieu entre ces deux espèces, constitue un premier indice de l'existence d'équations de relaxation couplées entre les fluor et les électrons. Ce couplage sera étudié plus complètement au paragraphe II.9, et d'autres preuves expérimentales seront fournies.

II.8 - Etude des cadmium

II.8.a - Effet Overhauser

Deux isotopes naturels du cadmium ont un spin nucléaire :

Isotope	Abondance naturelle	Fréquence de résonance à 10 kG	Spin
Cd^{111}	12,86 %	9,028 MHz	1/2
Cd^{113}	12,34 %	9,444 MHz	1/2

Notre étude a porté uniquement sur les échantillons dopés à 1 % et 0,03 %, dans le champ magnétique de 3,3 kG et à basse température. Le fait de placer l'échantillon à l'intérieur de la cavité impose un certain nombre de restrictions sur la forme de la bobine et le nombre maximum de spires de cette dernière. Aussi le coefficient de remplissage est-il assez faible, et le signal naturel des cadmium n'est pas observable dans nos conditions expérimentales. Il est donc nécessaire, pour évaluer l'augmentation des cadmium, de passer par une étape intermédiaire qui est l'observation du signal naturel des fluor en bas champ. La procédure expérimentale est la suivante : le signal augmenté des cadmium est observé dans le champ de 3 300 Gauss en balayant la fréquence du générateur radiofréquence autour de 3,15 MHz (figure 25). Puis l'hyperfréquence est coupée et, avec le même Q-mètre fonctionnant à la même fréquence et ayant donc la même sensibilité, on observe le signal naturel des fluor, le champ magnétique étant alors aux environs de 780 Gauss. La modulation de champ est augmentée dans la seconde expérience pour améliorer le signal sur bruit (figure 26).

La méthode de détection employée (lock-in) est telle que le signal enregistré $S(\omega)$ est proportionnel à la dérivée par rapport au champ de la

partie imaginaire de la susceptibilité de radiofréquence $\chi''(\omega)$, et à la modulation de champ ΔH_m . Soit ζ le coefficient de proportionnalité ; on a donc :

$$S(\omega) = \zeta \Delta H_m \frac{d}{dH} \chi''(\omega) = \zeta \gamma \Delta H_m \frac{d}{d} \chi''(\omega) \quad .$$

En intégrant deux fois de suite par rapport à ω on obtient donc un nombre égal à :

$$\zeta \gamma \Delta H_m \int \chi''(\omega) \, d\omega \quad .$$

Par suite des relations de Kramers-Kronig, on a :

$$\int \chi''(\omega) \, d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_o \chi_o \quad ,$$

où ω_o est la fréquence de résonance et χ_o la susceptibilité statique : $\chi_o = \mathscr{A} \times \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT}$ ($\mathscr{A}$ est l'augmentation Overhauser, N la densité des noyaux de spin I et de rapport gyromagnétique γ) .

Le résultat de la double intégration donne pour les fluor :

$$S_F = \zeta \omega_o \frac{\pi}{6kT} \hbar^2 (1/2)(1/2+1) \Delta H_m^F N_F \gamma_F^3 \quad ,$$

ou encore : $$S_F = \delta \Delta H_m^F N_F \gamma_F^3 \quad ,$$

et pour les cadmium augmentés :

$$S_{Cd} = \delta \mathscr{A}_{Cd} \Delta H_m^{Cd} N_{Cd} \gamma_{Cd}^3 \quad ,$$

où δ a la même valeur que précédemment. On en déduit: $\mathscr{A}_{Cd} = \frac{N_F}{N_{Cd}} \left(\frac{\gamma_F}{\gamma_{Cd}}\right)^3 \frac{\Delta H_m^F}{\Delta H_m^{Cd}} \frac{S_{Cd}}{S_F}$.

Pour l'échantillon dopé à 0,03 % à 1,4 K nous avons trouvé $\mathscr{A}_{Cd} = -275 \pm 100$, alors que dans les mêmes conditions on avait $\mathscr{A}_F = +120$. Donc :

$$\frac{f_{Cd} \xi_{Cd}}{f_F \xi_F} = -\frac{275}{120} = -2,3 \pm 1 \quad ,$$

soit : $$f_{Cd} \xi_{Cd} = -1600 \pm 700 = (-0,6 \pm 0,25) \frac{\gamma_e}{\gamma_{Cd}} \quad .$$

Le signe négatif de $\mathscr{A}_{Cd}$ apparaît clairement en comparant les figures 25 et 26.

II.8.b - Temps de relaxation et de polarisation

Le temps de polarisation et le temps de relaxation se mesurent en observant respectivement la croissance du signal de cadmium vers sa valeur augmentée par effet Overhauser, et son retour à l'équilibre après avoir coupé l'hyperfréquence (figures 27 et 28). Le rapport signal sur bruit ne permet pas de déceler une différence significative entre les deux temps. Il faut remarquer que pour la relaxation comme pour la polarisation, le signal commence par varier rapidement, puis au bout d'un temps de l'ordre de 10 secondes se raccorde à une exponentielle dont la constante de temps vaut :

échantillon dopé à 0,03 % $\begin{cases} T_1(4,2\ K) = 47 \pm 5\ s \\ T_1(1,4\ K) = 66 \pm 5\ sec \end{cases}$ échantillon dopé à 1 % $\begin{cases} T_1(4,2\ K) = 55 \pm 5\ s \\ T_1(1,4\ K) = 66 \pm 5\ s \end{cases}$

Ces variations sont extrêmement faibles. Il est malheureusement impossible de mesurer la variation en champ magnétique du temps de relaxation puisque la fréquence à laquelle l'effet Overhauser est effectué impose le champ de 3,3 kG. La faible variation thermique de T_1 , jointe au fait que le début de la relaxation n'est pas exponentiel (contrairement au cas des fluor) suggère que la relaxation des cadmium est limitée par la diffusion de spin (ce point sera précisé dans la partie théorique). Une conséquence importante, et néfaste, est qu'on ne peut pas utiliser le rapport des temps de relaxation des fluor et des cadmium pour en déduire le rapport de la fonction d'onde électronique sur les cadmium et les fluor. Un autre moyen de mesurer ce rapport est le déplacement de la résonance électronique. Idéalement, on pourrait effectuer l'expérience de la façon suivante : mesurer la fréquence du centre de la raie de résonance électronique : 1) Les cadmium et les fluor ayant pu polariser librement. 2) En saturant complètement la raie de résonance des fluor. 3) En saturant complètement la raie de résonance des cadmium. Soient respectivement ω_o, ω'_o et ω''_o les résultats obtenus dans les 3 expériences : étant donné que le rapport gyromagnétique des fluor est positif, que celui des Cd est négatif, et que l'effet Overhauser confère aux spins une polarisation donnée (opposée à celle des électrons dans le cas d'une interaction scalaire), on devrait avoir : $\omega'_o < \omega_o < \omega''_o$. Les différences $\omega_o - \omega'_o$ et $\omega''_o - \omega_o$, pondérées par les augmentations des fluor et des cadmium, sont les contributions au déplacement, respectivement des fluor et des cadmium. Dans la théorie de la masse effective, $\omega_o - \omega'_o$ et $\omega''_o - \omega_o$ sont respectivement proportionnelles à : $|u_{o,o}(F)|^2$ et $|u_{o,o}(Cd)|^2$, le facteur de proportionnalité dépendant de la

forme de la fonction enveloppe, qui est la même pour les deux expèces de spins.

En fait cette expérience idéale est impossible à réaliser. Comme nous le verrons au paragraphe suivant, on ne peut pas saturer les cadmium sans en même temps modifier la polarisation des fluor.

II.9 - Les équations couplées : électrons-fluor-cadmium

Toutes les expériences décrites dans ce paragraphe ont été effectuées sur l'échantillon dopé à 0,03 %. Les conclusions que nous en tirerons seront valables uniquement pour cet échantillon. Cependant il y a tout lieu de penser que des effets analogues à ceux que nous allons mettre en évidence se manifestent également dans les autres échantillons, peut être sous une forme plus atténuée.

Considérons tout d'abord deux espèces de spins : les électrons et les fluor. L'évolution au cours du temps de la valeur moyenne I de la composante le long du champ des spins de fluor peut être décrite par l'équation :

$$\frac{dI}{dt} = -\rho_I(I-I_o) - \sigma_I(S-S_o)$$

ou I_o et S_o sont les valeurs d'équilibre thermique.

Cette équation traduit simplement qu'une partie de la relaxation des spins I a lieu par la modulation d'une certaine interaction entre les spins I et les spins S . Symétriquement on peut aussi écrire [25] :

$$\frac{dS}{dt} = -\rho_S(S-S_o) - \sigma_S(I-I_o) \quad , \qquad (11)$$

qui traduit que la relaxation de S a lieu en partie par même processus.

En se limitant à l'interaction scalaire seule, et en supposant :

1) que les spins électroniques et nucléaires sont en nombre égaux

2) que tous les fluor sont équivalents,

on aurait :

$$\begin{cases} \sigma_I = \sigma_S \\ \rho_I = \rho_S = - \sigma_I \end{cases} ,$$

où l'on a tenu compte du fait que les électrons et les fluor ont tous deux le même spin 1/2 .

Si maintenant les spins électroniques et nucléaires ne sont pas en nombre égal on a toujours :

$$\sigma_I = - \rho_I$$
$$\sigma_S = - \rho_S$$

mais le rapport σ_I/σ_S est égal au rapport des concentrations N_F/n , n étant la densité électronique et N_F la densité des fluor.

Soit W_e la probabilité de transition électronique induite par l'hyperfréquence. W_e aura la même valeur pour toutes les expériences décrites dans ce paragraphe. L'évolution au cours du temps de I et S est décrite par le système :

$$\begin{cases} \frac{dS}{dt} = - \rho_S(S-S_o) - \sigma_S(I-I_o) - W_e S \\ \frac{dI}{dt} = - \rho_I(I-I_o) - \sigma_I(S-S_o) \end{cases} .$$

Ce système possède une propriété remarquable : si on laisse polariser librement les spins I par effet Overhauser, on obtient, au bout d'un temps assez long $(I-I_o) = - \frac{\sigma_I}{\rho_I} (S-S_o)$ et, en reportant dans la 1ère équation :

$$\frac{dS}{dt} = -(\rho_S - \sigma_S\sigma_I/\rho_I)(S-S_o) - W_e S \quad ;$$

mais $\rho_S - \sigma_S\sigma_I/\rho_I = 0$, et il reste donc :

$$\frac{dS}{dt} = - W_e S \quad .$$

La solution de cette équation en régime permanent est $S=0$ pour $W_e \neq 0$. Cela signifie que n'importe quelle puissance hyperfréquence, aussi petite soit-elle, suffit à saturer les spins électroniques. En fait on n'a jamais <u>exactement</u>

$\rho_S - \sigma_S\sigma_I/\rho_I = 0$, et une puissance finie est nécessaire pour saturer les spins électroniques. Il peut exister en effet des contributions à la relaxation d'origine dipolaire, reliés entre elles par des relations différentes, par exemple :

$$\rho_I^d = \frac{1}{2}\,\sigma_I^d \quad .$$

En outre, les électrons peuvent relaxer indépendamment du processus décrit précédemment, ce qui a pour effet de diminuer le rapport $|\sigma_S/\rho_S|$. Une complication supplémentaire provient de ce que les fluor ne sont pas tous équivalents. En particulier les fluor anormaux ont des temps de relaxation différents de celui des fluor normaux et doivent être traités séparément.

Un moyen de mettre en évidence l'effet des équations couplées est de mesurer par deux méthodes différentes le temps de relaxation électronique :

1) Par une méthode transitoire : les spins nucléaires ayant un temps de relaxation plus long que celui des spins électroniques, I reste voisin de I_o pendant la durée de l'expérience, et on mesure donc ρ_S par cette méthode.

2) Par saturation de la raie électronique : on mesure alors $\rho_S - \sigma_S\sigma_I/\rho_I$.

Dans certaines substances on a effectivement mesuré une différence entre ρ_S et $\rho_S - \sigma_S\sigma_I/\rho_I$ [51] .

La brièveté de ρ_S et le rapport signal sur bruit ne permettent pas de mesurer ρ_S par une méthode transitoire dans le fluorure de cadmium. Pour mettre l'effet en évidence, il faut donc procéder de la façon suivante :

1) Mesurer la saturation électronique sans saturer les fluor. On a alors :

$$S - S_o = - \frac{W_e S_o}{W_e + \rho_S - \sigma_S\sigma_I/\rho_I}$$

2) Mesurer la saturation électronique lorsque les fluor sont saturés (I=0). Le terme $-I_o$ est négligeable devant $S-S_o$ et on peut écrire :

$$\frac{dS}{dt} = -\rho_S(S-S_o) - W\,S$$

et la solution en régime permanent est :

$$S-S_o = - \frac{W_e S_o}{W_e+\rho_S} \quad .$$

Un moyen commode pour mesurer $S-S_o$ est de mesurer l'augmentation du signal des cadmium par effet Overhauser. Nous négligeons pour l'instant l'influence des cadmium sur la relaxation électronique, en les considérant uniquement comme une "sonde" permettant de mesurer $S-S_o$. Soir K la valeur moyenne de la composante le long du champ du spin de cadmium et K_o la valeur d'équilibre thermique, on a pour les cadmium une équation analogue à (11) :

$$\frac{dK}{dt} = - \rho_K(K-K_o) - \sigma_K(S-S_o) \quad .$$

Expérimentalement, le porte échantillon monté à l'intérieur de la cavité comporte maintenant deux bobines de radiofréquence, l'une résonant à 3,13 MHz qui sert à l'observation des ^{113}Cd , l'autre résonant à 13,2 MHz servant à la saturation des fluor. Les plans des deux bobines sont perpendiculaires, pour minimiser leur inductance mutuelle ; le champ magnétique statique forme un angle de 45^o avec chacune d'entre elles (figure 1). Le schéma de principe du spectromètre nucléaire se trouve représenté figure 22. Sur la figure 29, on peut voir :

1) Le signal de résonance des ^{113}Cd augmenté par effet Overhauser, les fluor ayant pu polariser librement.

2) Le même signal, lorsque les fluor sont saturés par l'application d'un champ de radiofréquence H_1 , de l'ordre de 1 Gauss. La sensibilité du spectromètre est la même que dans la première expérience. On constate que le signal est réduit par un facteur de l'ordre de 2, donc la saturation électronique a diminué d'un facteur 2.

Ce résultat provient de ce que le produit $\sigma_S\sigma_I$ est toujours positif (quelle que soit l'interaction responsable de la relaxation), et du fait qu'on néglige toujours dans nos calculs I_o devant S_o .

Nous avons jusqu'ici négligé l'effet des cadmium sur la relaxation électronique, devant celui des fluor. Ceci est une bonne approximation, dans

la mesure où il sont peu abondants et où leur rapport gyromagnétique est faible. Il existe cependant des situations où on est obligé de tenir compte de leur influence : c'est le cas notamment lorsqu'on cherche à mesurer leur contribution au déplacement électronique par la méthode décrite à la fin du paragraphe II.8 . Soient K_1 et K_2 les valeurs moyennes de K_1^z et K_2^z , relatives respectivement aux ^{111}Cd et ^{113}Cd , et écrivons le système :

$$\begin{cases} \dfrac{dS}{dt} = -\rho_S(S-S_o) - \sigma_S(I-I_o) - \eta_S(K_1+K_2-2K_o) - W_e S \\ \dfrac{dI}{dt} = -\rho_I(I-I_o) - \sigma_I(S-S_o) \\ \dfrac{dK_1}{dt} = -\rho_K(K_1-K_o) - \sigma_K(S-S_o) \\ \dfrac{dK_2}{dt} = -\rho_K(K_2-K_o) - \sigma_K(S-S_o) \end{cases} \qquad (12)$$

Nous n'avons pas fait figurer de termes croisés entre les fluor et les cadmium, car ils sont certainement négligeables devant σ_I et σ_K .

En vertu des approximations exposées précédemment une saturation des cadmium en présence d'effet Overhauser va diminuer la saturation électronique, donc l'augmentation Overhauser des fluor, donc la contribution des fluor au déplacement électronique.

Nous avons représenté figure 30 le signal de résonance des fluor, lorsque qu'on balaye la fréquence d'irradiation des cadmium à fort niveau de radiofréquence de 2 800 kHz à 3 500 kHz. On constate une diminution d'environ 10 % de la polarisation des fluor, lorsqu'on passe sur la fréquence de résonance des deux isotopes ^{111}Cd et ^{113}Cd . Normalement le signal devrait être constitué de deux "pics" étroits respectivement centrés sur 3,035 MHz et 3,135 MHz. En fait, à cause des cadmium "anormaux", qui ne sont pas visibles par résonance nucléaire mais qui ont une influence prédominante sur la relaxation électronique, les deux pics sont élargis et se recouvrent notablement. La courbe expérimentale peut être interprétée comme la superposition de deux courbes asymétriques (figure 30), de forme semblable à celle qu'on avait obtenue pour les fluor anormaux (figure 21).

En même temps qu'on observe les fluor, on observe aussi le signal électronique (figure 31), qui est en première approximation proportionnel à la contribution au déplacement électronique des noyaux saturés. Le signal électronique peut être étalonné en unités de champ magnétique (déplacement) comme en II.7 .

Considérons la courbe de la figure 31 et plaçons nous au point P . En ce point le déplacement est égal à $-8 \pm 0{,}5$ Gauss. Sur la figure 30 on constate que la polarisation des fluor a diminué de 11 %. L'augmentation Overhausser des fluor était initialement de 175 ± 10 ; le déplacement électronique dû aux fluor est donc :

$$- 0{,}11 \times 175 \times 0{,}4 \text{ Gauss} = - 7 \pm 1 \text{ Gauss} \quad .$$

Aux erreurs près, on voit donc que le déplacement électronique observé peut être attribué aux seuls fluor. L'effet le plus spectaculaire des équations couplées est donc qu'une saturation des cadmium se traduit par un déplacement électronique d'un signe opposé à celui qu'on attendrait si la polarisation des fluor était restée inchangée. Cependant, à notre avis, la meilleure preuve de l'influence des cadmium sur la relaxation électronique, à défaut d'observer directement le signal d'absorption électronique, est l'observation de la dépolarisation partielle des fluor (figure 30).

Nous allons maintenant essayer de déterminer numériquement les différents coefficients ρ_S, σ_S, η_S , ρ_I, σ_I, ρ_K, σ_K qui figurent dans le système d'équations (12). Il apparaîtra par la suite qu'on ne peut pas obtenir de résultats cohérents si on ne tient pas compte du fait qu'il existe différentes classes de noyaux, ayant des temps de relaxation différents et contribuant de façon inégale à la relaxation électronique. En supposant que les contributions à la relaxation électronique des différentes classes de noyaux peuvent s'ajouter indépendamment, la première équation du système (12), relative aux spins électroniques, s'écrit :

$$\frac{dS}{dt} = -\left[U + \sum_i \rho_{SF}^i + \sum_j \rho_{SCd}^j\right](S-S_o) - \sum_i \sigma_S^i (I^i - I_o) - \sum_j \eta_S^j (K_1^j + K_2^j - 2K_o) - W_e\, S \quad .$$

Le terme de "fuite électronique" U représente la relaxation électronique due aux causes autres que la modulation du couplage électrons noyaux. Les termes ρ_{SF}^i et σ_{SF}^i représentent la contribution à la relaxation électro-

nique d'une certaine classe i de fluor, située à une certaine distance d'une impureté, et dont la composante le long du champ magnétique vaut I^i .

ρ_{SF}^i et σ_S^i sont d'autant plus petits que les fluor en question sont éloignés de leur impureté. Il en est de même pour ρ_{SCd}^j et η_S^j qui concernent une classe j de cadmium dont la composante du spin le long du champ est K_1^j pour les ^{111}Cd et K_2^j pour les ^{113}Cd .

Le système (12) comporte également un très grand nombre d'équations relatives à chaque classe de noyaux, de la forme :

$$\frac{dI^i}{dt} = -\rho_I^i(I^i-I_o) - \sigma_I^i(S-S_o)$$

$$\frac{dK^j}{dt} = -\rho_K^j(K^j-K_o) - \sigma_K^j(S-S_o) \quad .$$

Le système peut se simplifier quelque peu si on remarque qu'un grand nombre de fluor sont couplés entre eux par diffusion de spin (fluor normaux). A une échelle de temps de l'ordre de $T_2 \sim 1/\Delta\omega_I$, les fluor normaux peuvent être décrits par une température de spin, et on peut écrire :

$$\frac{dI^n}{dt} = -\rho_I^n(I^n-I_o) - \sigma_I^n(S-S_o)$$

où $\rho_I^n = \frac{1}{N_F^n}\sum \rho_I^i$ et $\sigma_I^n = \frac{1}{N_F^n}\sum \sigma_I^i$ sont les moyennes respectives des ρ_I^i et σ_I^i au-delà de la barrière de diffusion b_o qui sépare les noyaux normaux des anormaux (ce point sera précisé dans la partie théorique). N_F^n est la densité des fluor normaux. Les résultats de l'effet Overhauser permettent d'écrire :

$$\sigma_I^n = -\rho_I^n \quad .$$

Les fluor anormaux sont ceux situés à l'intérieur d'une sphère de rayon b_o centrée sur une impureté ; ils ne sont pas visibles par résonance nucléaire. Si on s'abstient de saturer sélectivement une partie des fluor anormaux par application d'une onde radiofréquence, leur polarisation est homogène au bout d'un temps très court, et on peut écrire en régime semi-permanent :

$$0 = -\rho_I^a(I^a-I_o) - \sigma_I^a(S-S_o)$$

où : $\rho_I^a = \frac{1}{N_F^a} \sum_i{}' \rho_I^i$ et $\sigma_I^a = \frac{1}{N_F^a} \sum_i{}' \sigma_I^i = -\rho_I^a$,

les $\sum'$ étant étendues sur les fluor anormaux, et N_F^a représentant la densité des fluor anormaux.

Pour les cadmium, il se révèle nécessaire d'établir une distinction supplémentaire, due au fait que la diffusion de spin des cadmium est très lente. Reportons nous en effet à l'expérience décrite précédemment, où l'on irradie l'échantillon à la fréquence présumée des ^{113}Cd normaux (en négligeant leur déplacement de fréquence), et où on mesure la variation de signal électronique induite (point P de la figure 31). On a vu que la saturation des cadmium normaux entraîne une diminution de la saturation électronique, laquelle entraîne à son tour une dépolarisation partielle des autres spins nucléaires (fluor normaux et anormaux, cadmium anormaux), d'où le déplacement électronique observé. Lorsqu'on coupe la radiofréquence, on devrait donc s'attendre à observer un retour à l'équilibre du signal électronique avec un constante de temps égale au temps de polarisation des cadmium normaux, qui est de l'ordre de la minute.

On constate qu'il n'en est rien : en fait, le signal électronique observé est tout à fait semblable à celui qu'on avait obtenu après une saturation des fluor anormaux (figure 20, courbe 2). La constante de temps rapide peut être attribuée à la repolarisation des noyaux anormaux. La constante de temps lente (~ 0,6 s) est, comme en II.7, le temps de polarisation des fluor normaux. On n'observe pas, aux erreurs près, de signal variant plus lentement que 0,6 s . Pour expliquer nos résultats, il faut faire appel à l'existence de cadmium "semi-anormaux", ayant la même fréquence de résonance que les cadmium normaux, mais relaxant beaucoup plus vite, non seulement que les cadmium normaux, mais aussi que les fluor normaux.

Les cadmium semi-anormaux s'introduisent naturellement lorsqu'on étudie la relaxation nucléaire dans le régime de diffusion limitée (cf. III^{ème} partie). On démontre notamment que, pour les noyaux situés à l'intérieur d'une sphère de centre b (rayon d'influence) > b_o centrée sur une impureté, il est plus avantageux de relaxer par couplage directe avec l'impureté, plutôt que par diffusion de spin depuis les régions proches de l'impureté.

Les noyaux situés à une distance de l'impureté comprise entre b_o et b constituent les cadmium semi-anormaux. Ils sont visibles par résonance nucléaire et sont responsables de la partie non exponentielle de la relaxation des cadmium (figures 27 et 28). Ils sont suffisamment proches des impuretés pour que les termes de relaxation scalaire (prépondérants à faible distance) l'emportent sur ceux de relaxation dipolaire, et on a pour ces noyaux :

$$\rho_K^j = - \sigma_K^j \quad .$$

Si on attend un temps assez long, les cadmium semi-anormaux peuvent être décrits par une température de spin, et on peut écrire en régime semi-permanent :

$$0 = -\rho_K^{sa}(K_1^{sa}-K_o) - \sigma_K^{sa}(S-S_o) \quad .$$

avec $$\rho_K^{sa} = \frac{1}{N_{Cd}^{Sa}} \sum'' \rho_K^j \quad ; \quad \sigma_K^{sa} = \frac{1}{N_{Cd}^{Sa}} \sum'' \sigma_K^j = -\rho_K^{sa} \quad ,$$

les $\sum''$ s'étendant sur les cadmium semi-anormaux, de densité N_K^{sa} .

Pour un cadmium et un fluor situés à une même distance r par rapport à l'impureté, le rapport ρ_I^i / ρ_K^j est égal à :

$$\left(\frac{\gamma_F}{\gamma_{Cd}}\right)^2 \left|\frac{u_{o,o}(F)}{u_{o,o}(Cd)}\right|^4 \quad ,$$

en considérant uniquement l'interaction scalaire qui l'emporte sur l'interaction dipolaire pour les cadmium semi-anormaux. D'autre part, par suite de la décroissance rapide de la fonction d'onde lorsque r augmente, la contribution des fluor situés à une distance $r < b$ de l'impureté est prépondérante dans le calcul de ρ_I^n ; on a donc :

$$\rho_I^n / \rho_K^{sa} \sim \left(\frac{\gamma_F}{\gamma_{Cd}}\right)^2 \left|\frac{u_{o,o}(F)}{u_{o,o}(Cd)}\right|^4 \left(\frac{b-b_o}{R_o}\right)^3$$

et, puisque $b-b_o << R_o$, on a $\rho_I^n / \rho_K^{sa} << 1$, ce qui permet d'expliquer que le retour à l'équilibre du signal électronique se fait avec la constante de temps des fluor normaux.

Pour les cadmium normaux, situés au-delà du rayon d'influence b, et qui sont couplés entre eux par diffusion de spin, on peut définir une température de spin au bout d'un temps de l'ordre de $T_2^{Cd} \sim 1/\Delta\omega_{Cd}$, et écrire à cette échelle de temps :

$$\frac{dK_1^n}{dt} = -\rho_K^n(K_1^n - K_o) - \sigma_K^n(S - S_o) \quad ,$$

où ρ_K^n et σ_K^n sont une certaine moyenne respectivement des ρ_K^j et σ_K^j au-delà du rayon b, qui sera précisée dans la partie théorique. Les cadmium normaux sont assez éloignés des impuretés, et pour certains d'entre eux, la relaxation dipolaire l'emporte sur la relaxation scalaire et $\sigma_K^n/\rho_K^n > -1$.

On peut également simplifier l'équation d'évolution de la polarisation électronique, en s'imposant les mêmes conditions que précédemment, à savoir :

1) L'échelle de temps est supérieure à $1/\rho_K^{sa} > 1/\rho_K^a > 1/\rho_I^a$. Pour des temps supérieurs à $1/\rho_K^{sa}$, les spins électroniques, qui relaxent bien plus rapidement que les spins nucléaires, peuvent être considérés comme étant en quasi-équilibre, et on peut donc poser $\frac{dS}{dt} \sim 0$.

2) On s'abstient de saturer sélectivement certains paquets de noyaux anormaux.

On peut alors écrire :

$$0 = -\left[U+\rho_S\right](S-S_o) - \sigma_S^a(I^a-I_o) - \sigma_S^n(I^n-I_o)$$

$$- \eta_S^a(K_1^a+K_2^a-2K_o) - \eta_S^{sa}(K_1^{sa}+K_2^{sa}-2K_o) - \eta_S^n(K_1^n+K_2^n-2K_o) - W_e S \quad .$$

Avec $$\rho_S = \sum_{\text{tous les fluor}} \rho_{SF}^i + \sum_{\text{tous les cadmium}} \rho_{SCd}^j$$

$$\rho_S^a = \sum{}' \sigma_S^i \qquad \eta_S^a = \sum{}' \eta_S^j$$

$$\sigma_S^n = \sum \sigma_S^i \qquad \eta_S^{sa} = \sum{}'' \eta_S^j \qquad \eta_S^n = \sum{}''' \eta_S^j$$

où $\sum'$ s'étend sur les anormaux, $\sum''$ sur les semi-anormaux, et $\sum'''$ sur la fraction des normaux situés au-delà du rayon b.

La relaxation électronique est due surtout aux noyaux proches des impuretés. On a montré en II.7 que les fluor anormaux étaient environ 20 fois plus efficaces que les fluor normaux pour la relaxation électronique. Nous supposerons qu'il en est de même en ce qui concerne d'une part les cadmium anormaux, d'autre part tous les autres cadmium, la fonction enveloppe étant la même pour les deux espèces. Parmi les cadmium non anormaux, les semi-anormaux ont une importance nettement supérieure à celle des normaux, à cause de la décroissance rapide de la fonction d'onde, et on peut négliger η_S devant η_S^{sa} et η_S^a. On a donc à cette approximation :

$$0 = -\left[U+\rho_S\right](S-S_o) - \sigma_S^a(I^a-I_o) - \sigma_S^n(I^n-I_o) \ \ldots$$
$$-\eta_S^a(K_1^a+K_2^a-2K_o) - \eta_S^{sa}(K_1^{sa}+K_2^{sa}-2K_o) - W_eS \qquad (13)$$

avec $\rho_S+\sigma_S^a+\sigma_S^n+2\eta_S^a+2\eta_S^{sa} = 0$, si on néglige dans ρ_S la très petite contribution des cadmium normaux.

Rappelons d'autre part les équations que nous avons établies pour les spins nucléaires :

$$\begin{cases} 0 = -\rho_I^a(I^a-I_o) - \sigma_I^a(S-S_o) \\ \dfrac{dI^n}{dt} = -\rho_I^n(I^n-I_o) - \sigma_I^n(S-S_o) \\ 0 = -\rho_K^a(K_1^a-K_o) - \sigma_K^a(S-S_o) \\ 0 = -\rho_K^{sa}(K_1^{sa}-K_o) - \sigma_K^{sa}(S-S_o) \\ \dfrac{dK_1^n}{dt} = -\rho_K^n(K_1^n-K_o) - \sigma_K^n(S-S_o) \end{cases} \qquad (14)$$

plus 3 équations analogues pour K_2^a K_2^{sa} et K_2^n .

Les différents coefficients sont reliés entre eux par les égalités suivantes (où n est la densité électronique) :

$$
\begin{cases}
\rho_I^a = -\sigma_I^a \quad ; \quad \rho_I^n = -\sigma_I^n \\
\rho_K^a = -\sigma_K^a \quad ; \quad \rho_K^{sa} = -\sigma_K^{sa} \\
\sigma_S^a = \dfrac{N_F^a}{n}\,\sigma_I^a \\
\sigma_S^n = \dfrac{N_F^n}{n}\,\sigma_I^n \sim \dfrac{N_F}{n}\,\sigma_I^n \\
\eta_S^a = \dfrac{N_{Cd}^a}{n}\,\sigma_K^a \\
\eta_S^{sa} = \dfrac{N_{Cd}^{sa}}{n}\,\sigma_K^{sa} \\
\rho_S + \sigma_S^a + \sigma_S^n + 2\eta_S^a + 2\eta_S^{sa} = 0 \\
\sigma_S^a \sim 20\,\sigma_S^n \\
\eta_S^a \sim 20\,\eta_S^{sa} \quad .
\end{cases}
\tag{15}
$$

L'avant dernière égalité découle des résultats du paragraphe II.7 ; la dernière égalité en a été déduite, en négligeant l'influence des cadmium normaux sur la relaxation électronique, et en supposant une fonction enveloppe indentique pour les cadmium et les fluor.

L'équation (13) et le système (14), avec les relations (15) permettent de décrire complètement le comportement des spins du cristal, à nos approximations. Nous allons résoudre ces équations dans un certain nombre de cas expérimentaux et comparer les résultats théoriques obtenus avec l'expérience, afin d'en déduire une valeur des coefficients.

Résolvons tout d'abord le système en régime permanent, en présence d'hyperfréquence, lorsqu'on laisse polariser librement tous les spins nucléaires par effet Overhauser. De (14) on tire :

$$I^a - I_o = I^n - I_o = S - S_o$$

$$K_1^a - K_o = K_2^a - K_o = K_1^{sa} - K_o = K_2^{sa} - K_o = S - S_o \quad .$$

Et en reportant dans (13) :

$$0 = -\left[U+\rho_S+\sigma_S^a+\sigma_S^n+2\eta_S^a+2\eta_S^{Sa}\right](S-S_o) - W_e S$$

soit, à l'aide de (15),

$$S-S_o = -\frac{W_e S_o}{U+W_e} \quad .$$

L'augmentation Overhauser des fluor (corrigée en fonction de la température) est de l'ordre de 200. On a donc :

$$\frac{S-S_o}{S_o} \sim \frac{200}{690} \quad ,$$

ou encore

$$\frac{U}{W_e} \sim 2,5 \quad .$$

Soit H_1^e le champ tournant d'hyperfréquence et ΔH_e la largeur de raie électronique. Conformément aux hypothèses du paragraphe II.7, nous écrivons :

$$W_e \sim \gamma_e \frac{(H_1^e)^2}{\Delta H_e} \quad .$$

H_1^e a été mesuré (voir appendice B) et vaut 0,6 Gauss dans nos conditions expérimentales ; ΔH_e est de l'ordre de 50 Gauss ; on en déduit :

$$W_e \sim 1,2\ 10^5\ s^{-1} \quad ,$$

d'où :

$$\boxed{U \sim 3.10^5\ s^{-1}}$$

Considérons maintenant des échelles de temps de l'ordre du temps de relaxation des fluor normaux. A cette échelle, tous les spins plus rapides sont pratiquement en équilibre et l'on peut écrire :

$$I^a-I_o = S-S_o$$

$$K_1^a-K_o = K_2^a-K_o = S-S_o$$

$$K_1^{sa}-K_o = K_2^{sa}-K_o = S-S_o \quad .$$

Par contre, nous ne négligeons pas $\frac{dI^n}{dt}$.

En remplaçant les valeurs des spins nucléaires par leur expression en fonction de $S-S_o$, le système (13) + (14) se réduit à :

$$\begin{cases} 0 = -\left[U+\rho_S+\sigma_S^a+2\eta_S^a+2\eta_S^{sa}\right](S-S_o) - \sigma_S^n(I^n-I_o)-W_eS \\ \frac{dI^n}{dt} = -\rho_I^n(I^n-I_o) - \sigma_I^n(S-S_o) \quad , \end{cases}$$

soit, avec $\rho_S + \sigma_S^a + 2\eta_S^a + 2\eta_S^{sa} = -\sigma_S^n$:

$$\frac{dI^n}{dt} = -\rho_I^n \frac{U+W_e}{U-\sigma_S^n+W_e}(I^n-I_o) - \sigma_I^n \frac{W_eS_o}{U-\sigma_S^n+W_e} \quad .$$

Le premier coefficient : $\rho_I^n \frac{U+W_e}{U-\sigma_S^n+W_e}$ est la probabilité de relaxation apparente des fluor normaux. Le temps de relaxation des fluor normaux est donc différent suivant qu'il est mesuré en présence ou non d'hyperfréquence.

Soient T_1^p le temps de polarisation par effet Overhauser et T_1^r le temps de relaxation. On a

$$\begin{cases} \frac{1}{T_1^p} = \rho_I^n \frac{U+W_e}{U-\sigma_S^n+W_e} \\ \\ \frac{1}{T_1^r} = \rho_I^n \frac{U}{U-\sigma_S^n} \end{cases} \quad \text{et} \quad T_1^p < T_1^r \quad . \qquad (16)$$

T_1^p et T_1^r ont été mesurés avec précision. On trouve :

$$T_1^p = 0,49 \pm 0,01 \text{ s}$$

$$T_1^r = 0,535 \pm 0,01 \text{ s} \quad ,$$

et le rapport T_1^r/T_1^p est égal à $0,92 \pm 0,04$.

Calculons ρ_I et σ_S^n pour qu'ils vérifient les deux égalités :

$$\frac{1}{T_1^p} = \rho_I^n \frac{U+W_e}{U+W_e-\sigma_S^n} \sim 2 \text{ s}^{-1}$$

et $$\sigma_S^n = \frac{N_F}{n}\,\sigma_I^n = -\frac{N_F}{n}\,\rho_I^n \quad ,$$

avec $N_F = 5{,}2\ 10^{22}$, $n \sim 2{,}5\ 10^{18}$, d'où $\frac{N_F}{n} \sim 2\ 10^4$; nous utilisons les valeurs de U et W_e mesurées précédemment. On trouve alors :

$$\rho_I^n = -\sigma_I^n = 2{,}2\ s^{-1}$$

$$\sigma_S^n = -\ 0{,}44\ 10^5\ s^{-1}$$

En reportant ces valeurs dans (16), on en déduit une valeur du rapport $\frac{T_1^p}{T_1^r} = 0{,}96$ compatible avec nos résultats expérimentaux $(0{,}92 \pm 0{,}04)$.

A l'aide de (15) on obtient : $\sigma_S^a \sim 20\ \sigma_S^n \sim -\ 8{,}8\ 10^5\ s^{-1}$.

$$\sigma_S^a \sim -\ 9\ 10^5\ s^{-1}$$

En ce qui concerne les cadmium normaux, on ne s'attend pas à déceler de différence entre le temps de relaxation et le temps de polarisation, dans la mesure où on a négligé dans (13) le terme $\eta_S^n(K_1^n+K_2^n-K_o)$. D'ailleurs le signal sur bruit n'est pas assez bon pour détecter une éventuelle différence. Le temps de relaxation observé est donc égal, dans cette approximation, à $1/\rho_K^n$, soit environ 60 secondes.

On a donc : $$\rho_K^n \sim 1{,}7\ 10^{-2}\ s^{-1}$$

Les expériences, décrites au début de ce paragraphe, sur la saturation des noyaux normaux et l'observation de la désaturation électronique induite pourraient servir à vérifier quantitativement les relations entre les coefficients que nous avons mesurés. Si on était capable, en irradiant à la fréquence des fluor normaux, de saturer complètement ces derniers et eux seuls (expérience n° 2), on pourrait mesurer σ_S^n avec précision : résolvons en effet le système (13) + (14) en régime permanent, lorsque les fluor normaux sont saturés. On a alors :

$$I_a - I_o = S - S_o$$

$$K_1^a - K_o = K_2^a - K_o = S - S_o$$

$$K_1^{sa} - K_o = K_2^{sa} - K_o = S - S_o$$

$$I_n - I_o = - I_o \sim 0 \quad ,$$

et en reportant dans (13) :

$$0 = -\left(U+\rho_S+\sigma_S^a+2\eta_K^a+2\eta_K^{sa}\right)(S-S_o) - W_e S \quad .$$

La solution en régime permanent est :

$$(S-S_o)_2 = \frac{-W_e S_o}{U+\rho_S+\sigma_S^a+2\eta_K^a+2\eta_K^{sa}+W_e} \quad . \qquad (17)$$

Alors qu'en laissant polariser librement tous les spins nucléaire (expérience n° 1), on avait trouvé :

$$(S-S_o)_1 = \frac{-W_e S_o}{U+\rho_S+\sigma_S^a+\sigma_S^n+2\eta_K^a+2\eta_K^{sa}+W_e} \quad , \qquad (18)$$

et la différence $\frac{S_o}{(S-S_o)_1} - \frac{S_o}{(S-S_o)_2}$ est égale à $- \sigma_S^n/W_e$.

De même, en saturant complètement les ^{113}Cd normaux et semi-anormaux, sans toucher aux ^{113}Cd anormaux ni aux ^{111}Cd , on trouverait :

$$(S-S_o)_3 = \frac{-W_e S_o}{U+\rho_S+\sigma_a+\sigma_n+2\eta_K^a+2\eta_K^{sa}+W_e} \quad , \qquad (19)$$

et la différence $\frac{S_o}{(S-S_o)_1} - \frac{S_o}{(S-S_o)_3}$ est égale à $- \eta_K^{sa}/W_e$.

La méthode de mesure permettrait d'obtenir, à l'échelle de W_e , la contribution à la relaxation électronique de l'espèce de spin qu'on a saturée, sans qu'on soit obligé d'utiliser l'égalité : $\rho_S+\sigma_S^a+2\eta_K^a+2\eta_K^{sa} = 0$ qui n'est qu'approximative.

En fait, comme nous l'avons vu au paragraphe II.7 il n'est pas possible de saturer uniquement les fluor normaux, sans saturer certains fluor anormaux : notre distinction entre normaux et anormaux n'est qu'une simplification

commode, ne permettant pas de décrire le phénomène dans toute sa complexité. Si on sature une partie des fluor anormaux au cours de l'expérience n° 2, le système d'équations (13) + (14) n'est plus valable, puisqu'on avait supposé pour l'établir que la polarisation des noyaux anormaux était homogène. Par analogie, on peut se convaincre que la quantité mesurée :

$$\frac{S_o}{(S-S_o)_1} - \frac{S_o}{(S-S_o)_2}$$

est dans ces conditions égale à :

$$- \bar{\sigma}/W_e = - \frac{\sigma_S^n + y\ \sigma_S^a}{W_e} \quad ,$$

où le coefficient $y < 1$ est tel que $y\ \sigma_S^a$ représente la contribution à la relaxation électronique des fluor anormaux qu'on a saturés.

Dans l'expérience n° 1, l'augmentation Overhauser des fluor, avec la correction due à l'échauffement de l'échantillon (voir paragraphe II.4), est de l'ordre de 200 et on a donc :

$$\frac{S_o}{(S-S_o)_1} \sim - \frac{690}{200} \quad .$$

Dans l'expérience n° 2, la polarisation des cadmium ayant diminué d'un facteur 2, on a :

$$\frac{S_o}{(S-S_o)_2} \sim - \frac{690}{100}$$

et :

$$\bar{\sigma}/W_e \sim - \frac{690}{200} = - 3,45 \quad ,$$

d'où $\bar{\sigma} = \sigma_S^n + y\ \sigma_S^a \sim - 4,15\ 10^5$. Comme on s'y attendait, cette quantité est intermédiaire entre $\sigma_S^n = - 0,44\ 10^5$ et $\sigma_S^a \sim - 9\ 10^5$. Ceci nous permet d'en déduire une valeur de $y = \frac{\bar{\sigma} - \sigma_S^n}{\sigma_S^a} \sim 0,4$.

Nous supposons maintenant que dans l'expérience n° 3, on sature également non seulement les ^{113}Cd normaux, mais aussi certains ^{113}Cd anormaux, dans la même proportion que pour les fluor :

$$\frac{S_o}{(S-S_o)_1} - \frac{S_o}{(S-S_o)_3} = - \bar{\eta}/W_e \quad ,$$

avec $$\bar{\eta} = \eta_S^{sa} + y\ \eta_S^a \quad ,$$

où y a la même valeur que précédemment.

La polarisation des fluor ayant diminué d'environ 10 %, on a :

$$\frac{S_o}{(S-S_o)_3} \sim - \frac{690}{180}$$

et $$\bar{\eta}/W_e \sim - 0{,}385$$

d'où $$\bar{\eta} = \eta_S^{sa} + y\ \eta_S^a \sim - 0{,}46\ 10^5 \quad .$$

Puisque, d'après (15), $\eta_S^a \sim 20\ \eta_S^{sa}$,

$$\bar{\eta} = (0{,}05 + 0{,}4)\ \eta_S^a = 0{,}45\ \eta_S^a \quad ,$$

et on a donc :

$$\boxed{\begin{array}{l} \eta_S^a \sim - 1\ 10^5 \\ \eta_S^{sa} \sim - 0{,}05\ 10^5 \end{array}}$$

Cette détermination de η_S^a et η_S^{sa} est très indirecte, et donc certainement très imprécise, puisqu'elle fait appel à de nombreuses hypothèses, notamment que y a la même valeur dans l'expérience n° 2 et dans l'expérience n° 3 ; il n'existe pas à notre connaissance de méthode plus directe pour mesurer ces quantités.

L'ordre de grandeur de ρ_S s'obtient en utilisant la 7ème égalité de (15) :

$$\rho_S = - \sigma_S^a - \sigma_S^n - 2\eta_S^a - 2\eta_S^{sa} = 15{,}5\ 10^5 \quad .$$

Cette égalité n'est qu'approximative, car une fraction de la relaxation électronique et de la relaxation nucléaire peut être d'origine dipolaire.

Nous engloberons dans U la contribution à la relaxation d'origine dipolaire, et, comme en pratique on a accès à la quantité $U+\rho_S$ (par exemple en mesurant le temps de relaxation électronique par une méthode transitoire), nous écrirons :

$$\boxed{U+\rho_S \sim 18\ 10^5\ s^{-1}}$$

Nous aimerions justifier "a posteriori" notre choix du système (13) + (14) à la place du système plus simple (12) pour expliquer nos résultats expérimentaux. La résolution de (12) est analogue à celle de (13) + (14). En particulier, dans les conditions où on a établi (16) on aurait trouvé, en résolvant (12), que :

$$\rho_I = -\sigma_I = 2{,}2\ s^{-1}$$
$$\sigma_S = \frac{N_F}{n}\sigma_I = -0{,}44\ 10^5\ s^{-1} \quad ,$$

alors qu'avec (17) et (18), où $\sigma_S^a + \sigma_S^n = \sigma_S$ et $\eta_S^a + \eta_S^{sa} + \eta_S^n = \eta_S$, on aurait trouvé :

$$\sigma_S \sim -\ 4\ 10^5 \quad .$$

La différence d'un facteur 10 entre les deux résultats peut facilement s'expliquer en invoquant des fluor anormaux.

La résolution de (12) pour les cadmium conduirait à des résultats encore plus incompatibles : on observe par résonance nucléaire $\rho_K \sim 1{,}7\ 10^{-2}$ et les expériences d'effet Overhauser montrent que $\sigma_K/\rho_K \sim -\ 0{,}6$ d'où $\sigma_K \sim -\ 10^{-2}$. On a donc :

$$\eta_S = \frac{N_{Cd}}{n}\sigma_K \sim -\ 12 \quad ,$$

alors que (17) et (19) donneraient : $\eta_S \sim -\ 0{,}5\ 10^5$. Il y a un écart de plus de trois ordres de grandeur entre les deux résultats que seule l'existence de cadmium semi-anormaux peut expliquer.

Pour terminer, nous allons préciser la valeur de ε définie au paragraphe II.7 comme la diminution en valeur relative de la polarisation des fluor anormaux lorsque, par exemple, on sature les fluor normaux. De (17) et (18), on tire, en utilisant la relation $\rho_S + \sigma_s^a + \sigma_s^n + 2\eta_s^a + 2\eta_s^{sa} = 0$,

$$\varepsilon = \frac{(S_o-S)_1-(S_o-S)_2}{(S_o-S)_1} = \frac{-\sigma_S^n}{U+W_e'-\sigma_S^n} \quad .$$

Dans l'expérience du paragraphe II.7 l'augmentation Overhauser des fluor était de 26,5 :

$$\frac{W_e'}{U+W_e'} = \frac{26,5}{690}$$

donc W_e' était de l'ordre de $0,1\ 10^5 s^{-1}$, et $\varepsilon = \frac{0,44}{3+0,1+0,44} \sim 12,5\ \%$.

Cette valeur avait servi à calculer le rapport entre D_o et D_1 , d'où indirectement le rapport entre σ_S^a et σ_S^n . Puisque la valeur de ce rapport n'entre pas dans la détermination expérimentale des quantités U, W_e' et σ_S^n dont dépend ε , il était légitime d'utiliser par anticipation en II.7 la valeur de ε définie plus haut.

En conclusion, nous avons établi dans ce paragraphe que la relaxation électronique provenait, dans sa majorité, de la modulation de l'interaction hyperfine avec les spins nucléaires proches des impuretés. Dans ces conditions la saturation électronique, pour une puissance hyperfréquence donnée, dépend de la polarisation nucléaire. Il en résulte, par exemple, que le temps de relaxation et le temps de polarisation Overhauser des fluor sont différents. Il est possible également de modifier la polarisation de régime des cadmium en saturant les fluor, et réciproquement.

Pour obtenir des résultats compatibles, nous avons été amenés à distinguer, parmi les spins nucléaires, plusieurs espèces : les fluor normaux et anormaux, les cadmium anormaux, semi-anormaux, et normaux. Les contributions des différentes espèces à la relaxation électronique ont été calculées. Nous avons trouvé, notamment, que les fluor anormaux avaient une contribution environ 9 fois plus grande que celle des cadmium anormaux $(\sigma_S^a/\eta_S^a \sim 9)$.

Dans la théorie de la masse effective, le rapport des deux contributions est égal à :

$$\left(\frac{\gamma_F}{\gamma_{Cd}}\right)^2 \left|\frac{u_{o,o}(F)}{u_{o,o}(Cd)}\right|^4 \frac{N_F}{N_{Cd}} \quad ,$$

où $u_{o,o}(F)$ et $u_{o,o}(Cd)$ sont les valeurs de la fonction de Bloch du bas de la bande de conduction, respectivement sur un site de fluor et sur un site de cadmium. Ceci permet d'en déduire une estimation du rapport :

$$\left|\frac{u_{o,o}(F)}{u_{o,o}(Cd)}\right|^2 \sim 0,18 \quad ,$$

compatible avec le fait que, l'atome de cadmium étant 6 fois plus lourd que l'atome de fluor, la probabilité de présence électronique doit être plus grande sur les sites de cadmium que sur les sites de fluor.

En l'absence de détermination plus directe de $|u_{o,o}(Cd)|^2$ nous utiliserons le rapport précédent pour corriger la valeur de $D_e'^F$ mesurée au paragraphe II.6 : avec la méthode employée en II.6, on mesure en effet non pas $D_e'^F$ mais :

$$D_e' = D_e'^F\left(1+\frac{\mathcal{A}_{Cd}}{\mathcal{A}^P}\frac{D_e'^{Cd}}{D_e'^F}\right) \quad .$$

Le rapport $D_e'^{Cd}/D_e'^F$ est sensiblement égal à :

$$2\left(\frac{\gamma_{Cd}}{\gamma_F}\right)^2\left|\frac{u_{o,o}(Cd)}{u_{o,o}(F)}\right|^2\frac{N_{Cd}}{N_F} \sim 7.10^{-2} \quad .$$

Nous avons vu d'autre part en II.8 que :

$$\mathcal{A}_{Cd}/\mathcal{A}_F \sim -2,3 \quad .$$

On a donc :

$$D_e'^F = \frac{D_e'}{1-2,3\times7.10^{-2}} \quad ,$$

soit, avec

$$D_e'/(-\gamma_e) = 0,38 \pm 0,02 \text{ Gauss} \quad ,$$
$$D_e'^F/(-\gamma_e) = 0,45 \pm 0,03 \text{ Gauss}$$

ou

$$\boxed{D_e'^F/\omega_e = (1,37 \pm 0,1)\ 10^{-4}} \quad .$$

III - THEORIE

Au paragraphe II.3, nous avons été amenés à distinguer, en ce qui concerne le temps de relaxation T_1 des fluor, deux domaines de température :

1) Un domaine haute température (T > 50 K) où T_1 varie comme $\frac{1+\omega_e^2\tau^2}{\tau}$, τ présentant une énergie d'activation de l'ordre de 240 K (dans les échantillons peu dopés).

2) Un domaine basse température (T < 50 K) où T_1 varie plus lentement. Vers 3 kG et pour les échantillons peu dopés (0,003 %, 0,01 %) T_1 suit approximativement une loi :

$$T_1 \, T^{1/2} \, H^{-2} = \text{Cte} \quad .$$

Nous présentons au paragraphe III.1 un modèle de l'état de l'électron piégé autour d'une impureté, permettant d'expliquer qualitativement le comportement de T_1 dans la région haute température.

Au paragraphe III.2, nous rappelons les hypothèses fondamentales du "hopping" électronique, et nous calculons la relaxation nucléaire des fluor induite par ce mécanisme en supposant tout d'abord que la relaxation est due à la modulation par le hopping de l'interaction scalaire électron-fluor.

Nous calculons ensuite la contribution à la relaxation nucléaire de la modulation par le hopping de l'interaction dipolaire électron-fluor, et nous la comparons à la contribution des interactions scalaires.

Les calculs permettent d'expliquer qualitativement et quantitativement le comportement de T_1 à basse température, à l'exception de la variation thermique.

La relaxation des cadmium, qui a été mesurée à basse température dans les échantillons fortement dopés (II.8), est étudiée théoriquement au paragraphe III.3 . Un modèle fondé sur la modulation par le hopping de l'interaction scalaire électron-cadmium permet de rendre compte des résultats expérimentaux.

Enfin nous comparons en III.4 les mesures de déplacement nucléaire (II.5) et électronique (II.6), et donnons une valeur numérique de la fonction de Bloch du bas de bande de conduction sur les sites de fluor $|u_{o,o}(F)|^2$, en accord avec un calcul théorique dû à Gourary et Adrian.

Avant de passer aux calculs proprement dits, il nous faut préciser de quels temps de relaxation nous allons parler. Nous avons vu en effet en II.9 que le résultat d'une mesure de temps de relaxation nucléaire (ou électronique) dépendait de la méthode employée. Par exemple, le temps de polarisation par effet Overhauser est différent du temps de relaxation. Nous considérons uniquement dans cette partie le temps de relaxation des noyaux normaux en l'absence d'hyperfréquence. Pour les fluor normaux, ce temps de relaxation s'écrit, d'après (16) :

$$T_1 = \frac{1}{\rho_I^n} \frac{U-\sigma_S^n}{U} \quad .$$

Remarquons que, si on avait $U << |\sigma_S^n|$, T_1 serait de l'ordre de : $(-\sigma_S^n/\rho_I^n)\ \frac{1}{U}$. Dans la mesure où $\sigma_S^n = \frac{N_F}{N}\ \sigma_I^n$ et où $\sigma_I^n/\rho_I^n = -1$ dans une large gamme, T_1 serait proportionnel à $1/U$, et on mesurerait, en fait, la fuite électronique.

Dans nos conditions, au contraire, on a toujours $|\sigma_S^n| << U$. Ceci est vrai dans l'échantillon dopé à 0,03 % aux températures de l'hélium, c'est donc vrai à plus haute température, en admettant que la dépendance thermique de U soit supérieure à celle de $|\sigma_S^n|$.

Pour les échantillons plus faiblement dopés, on ne s'attend pas à un changement de U , pour peu que l'état fondamental du donneur soit le même. Par contre $|\sigma_S^n|$ qui, à basse température, dépend du mouvement des électrons entre donneurs, doit décroître quand la concentration décroît, et on a "a fortiori" $|\sigma_S^n| < U$.

De plus il n'est pas sûr que l'on ait $\sigma_I^n/\rho_I^n = -1$ pour ces échantillons, ce qui a pour effet d'atténuer encore les effets du couplage entre les électrons et les fluor normaux.

Nous supposerons donc par la suite que $|\sigma_I^n| < U$, et nous calculerons :

$$T_1 \sim 1/\rho_I^n$$

pour les fluor et les cadmium normaux.

III.1 - Relaxation des fluor à haute température

Examinons le comportement du temps de relaxation des fluor dans la région haute température (50 K < T < 300 K). Nous nous plaçons dans l'hypothèse où les électrons sont localisés autour des impuretés, avec la possibilité de temps en temps de passer d'une impureté à l'autre : les expériences d'absorption optique et de conductivité électrique montrent que la profondeur des niveaux localisés par rapport à la bande de conduction, E_o , est très grande, typiquement de l'ordre de 1500 K. Vers 100 K, seule une infime fraction des électrons est excitée dans la bande de conduction, l'immense majorité occupant les niveaux localisés.

Nous avons vu au paragraphe II.3 que le temps de relaxation des fluor varie dans le domaine haute température comme $\frac{1+\omega^2\tau^2}{\tau}$ où le temps de corrélation τ possède une énergie d'activation de l'ordre de 240 K (190 cm^{-1}), du moins pour les échantillons peu dopés. Cette énergie d'activation peut être interprétée comme la distance entre le niveau fondamental de l'électron et le premier niveau excité. Ce résultat est à rapprocher de celui des expériences d'absorption optique dans l'infrarouge lointain [9] et d'effet Raman [26], qui suggèrent que le niveau fondamental de l'électron autour de l'impureté est scindé en au moins deux sous-niveaux distants de 180 cm^{-1}. Deux interprétations différentes de cette décomposition ont été données :

1) Eisenberger et Pershan [9], partent du modèle de Weller [5] d'un état résonant : impureté -12 Cd^{++}, localisé principalement sur les 12 cadmium plus proches voisins de l'impureté, et introduisent une intégrale "de tunelling" Γ entre entre deux sites adjacents de cadmium. La dégénérescence 12 de l'état fondamental de Weller est alors levée par l'interaction Γ . En supposant $\Gamma < 0$ et limitée au plus proches voisins, le niveau fondamental possède la symétrie Γ_1^+ et le premier niveau excité la symétrie Γ_4^- . La différence d'énergie entre ces deux niveaux est égale à $2|\Gamma|$, et l'absorption optique donne une mesure de $|\Gamma|$. Ce modèle a l'inconvénient de ne pas rendre compte des transitions Raman, qui ne peuvent avoir lieu entre des états de parité différente.

2) Lee et Moser [31] ont suggéré que le minimum de la bande de conduction du CdF_2 pouvait se produire pour $k \neq 0$, et posséder six positions équivalentes, comme dans le silicium. Alors, l'interaction "vallée orbite", qui représente une correction à la théorie de la masse effective, permet de lever partiellement la dégénérescence d'ordre 6 de l'état fondamental. Des transitions optiques et Raman sont possibles entre les deux niveaux extrêmes.

Il est difficile de conclure entre les deux interprétations au niveau de la résonance nucléaire. La relaxation des fluor pour $T > 50$ K confirme l'existence de deux niveaux d'énergie distants de 190 ± 10 cm^{-1}, entre lesquels l'électron effectue des transitions rapides. Dans le modèle de Pershan, considérons un certain fluor situé au voisinage de l'impureté. Il subit une interaction hyperfine proportionnelle à la probabilité de présence $|\psi|^2$ de l'électron sur son site. En général cette quantité est différente lorsque l'électron est dans son état fondamental Γ_1^+ ou dans son premier niveau excité Γ_4^-. Soit $\delta|\Psi|^2$ la différence, qui est en moyenne d'autant plus grande que le fluor considéré est plus près de l'impureté. La probabilité de relaxation induite par le saut de l'électron entre les deux états, à une fréquence τ^{-1} proportionnelle à $e^{-2|\Gamma|/kT}$, est égale pour ce fluor, à :

$$1/T_1^{local} = \frac{32}{9} \pi^2 \gamma_e^2 \gamma_n^2 \hbar^2 \left[\delta|\Psi^2|\right]^2 \frac{\tau}{1+\omega_e^2 \tau^2} \quad .$$

Nous avons démontré au paragraphe II.3 que, pour $T_1 > 0{,}25$ s, la diffusion de spin à l'intérieur du réseau de fluor était assez rapide pour que la probabilité de relaxation mesurée soit égale à la moyenne de $1/T_1^{local}$ sur un volume $\frac{4}{3} \pi R_o^3$ occupé par une impureté. Dans ces conditions T_1 est directement proportionnel à $\frac{1+\omega_e^2 \tau^2}{\tau}$.

L'énergie d'activation de 190 cm^{-1} mesurée en II.3 est alors égale à la distance $2|\Gamma|$ entre les deux sous-niveaux électroniques, ce qui confirme de façon indépendante les expériences d'absorption infrarouge. Lorsque la concentration en impuretés augmente, les niveaux d'énergie perdent leur individualité, par suite du recouvrement des fonctions d'onde. La relaxation électronique n'est plus due uniquement aux transitions entre les sous-niveaux, et l'énergie d'activation est abaissée.

III.2 - Relaxation des fluor à basse température

Nous allons considérer maintenant la relaxation des fluor à basse température (T < 50 K). Le mécanisme précédent, de type Orbach, conduirait à des temps de relaxation extrêmement longs par suite de leur variation exponentielle en $1/T$. Un autre mécanisme capable de relaxer les noyaux est le "hopping" des électrons entre un donneur et un donneur voisin, supposé inoccupé. La relaxation par le hopping contient un facteur d'interdiction de l'ordre de e^{-2R_o/a^*}, où R_o est la distance moyenne entre impuretés, mais sa variation thermique en $e^{-\Delta/kT}$ est plus lente que celle du processus Orbach si Δ (différence d'énergie entre les deux sites) est inférieur à $2|\Gamma|$; elle doit donc l'emporter à suffisamment basse température.

Nous considérons tout d'abord le cas où l'interaction scalaire électron-fluor est prédominante, en négligeant complètement l'interaction dipolaire : cette approximation est justifiée, pour les échantillons fortement dopés, par les expériences d'effet Overhauser (II.4) et par l'étude de la relaxation électronique (II.9), qui démontrent que la relaxation des fluor est due à la modulation par le mouvement de l'interaction scalaire électron-fluor $A(t)\ \vec{I}.\vec{S}$.

Nous supposons donc que le mouvement responsable de la modulation de $A(t)$ est le hopping de l'électron, dont nous allons maintenant rappeler les hypothèses fondamentales.

III.2.a - Hypothèses du hopping

1) Les électrons sont localisés autour des impuretés. A une distance suffisante d'une impureté, la fonction d'onde électronique, dans la théorie de la masse effective [27], est de la forme :

$$\psi(r) = \frac{1}{(\pi a^{*3})^{1/2}}\, e^{-r/a^*}\, u_{o,o}(r)$$

où $u_{o,o}(r)$ est la fonction de Bloch normalisée du bas de la bande de conduction, et $\frac{1}{(\pi a^{*3})^{1/2}}$ le facteur de normalisation tel que $\int_{V_o} |\psi(r)|^2\, 4\pi r^2 dr = 1$, V_o étant un volume unité. Pour que le modèle de la masse effective soit valable il faut traiter le réseau comme un quasi-continuum à l'échelle de la fonction

enveloppe, c'est-à-dire que l'on doit avoir : $a^* >> a$ (a = maille du réseau). Pour un rayon de Bohr a^* de l'ordre de 5 Å, valeur déduite des mesures d'absorption optique [7] et confirmée par nos mesures de déplacement nucléaire, notre approximation $a^* >> a$ n'est pas très bonne ; elle permet cependant une première approche du problème.

2) Il y a compensation, c'est-à-dire que le facteur de conversion est inférieur à l'unité. Ce fait semble bien établi expérimentalement. Il signifie qu'il y a des donneurs inoccupés par un électron. Une conséquence importante de la compensation est de rendre les différents sites d'impuretés non équivalents : à grande distance, une impureté trois fois ionisée qui a capté un électron représente une charge +2e et est équivalente à un Cd^{2+} . Par contre, les impuretés inoccupées ont un excédent de charge +e par rapport au réseau normal de CdF_2 ; de même, les fluor interstitiels, dont le nombre est égal au nombre d'impuretés inoccupées, représentent un excédent de charge -e par rapport au réseau. En supposant que les impuretés ionisées et les fluor interstitiels sont répartis au hasard dans l'échantillon, les deux puits de potentiel coulombiens que représentent deux impuretés voisines auront, en général, une profondeur qui diffère de Δ . La fonction de répartition des Δ est calculée dans l'appendice D .

3) Il y a un recouvrement faible, mais non nul entre les fonctions d'onde électroniques centrées sur deux donneurs voisins. Ce recouvrement permet à l'électron de sauter d'une impureté à l'autre, par l'intermédiaire du couplage avec les phonons, et est à l'origine de la conductivité électrique à basse température [13] .

Pour simplifier la résolution de ce problème compliqué, on considère souvent les sites par paires [28] . Une justification peut en être la suivante : nombre de propriétés physiques sont dominées par le mouvement des électrons entre sites. A cause de la décroissance exponentielle de la fonction enveloppe, ce mouvement devient vite négligeable lorsque la distance entre sites augmente. Les propriétés physiques proviennent donc en grande partie de groupes d'impuretés rapprochées dont la distance R est inférieure à la distance moyenne R_o entre impuretés. Pour des concentrations faibles, la probabilité de trouver une paire d'impuretés proches est très supérieure à celle de trouver un amas de trois impuretés ou plus. Nous considérons donc le mouvement des électrons à l'intérieur de paires, en négligeant les amas d'ordre supérieur. Les électrons, exerçant entre eux une répulsion coulombienne, ont tendance à choisir une

configuration où leurs distances mutuelles sont maximum et, pour des facteurs de conversion x petits, on ne trouve qu'un seul électron par paire.

On est donc ramené à la résolution d'un problème à un électron dans deux puits de potentiel coulombiens situés à une distance R l'un de l'autre, et dont la profondeur diffère d'une valeur Δ. On montre [13] qu'au premier ordre les deux fonctions propres de plus basse énergie sont :

$$\begin{cases} \psi_1 = \varphi_1 + \frac{W}{\Delta}\varphi_2 \\ \psi_2 = \varphi_2 - \frac{W}{\Delta}\varphi_1 \end{cases} \qquad (20)$$

où φ_1 et φ_2 sont les fonctions d'onde fondamentales de chaque puits de potentiel, considéré comme isolé, et où l'énergie de résonance W est égale, pour $R >> a^*$, à :

$$W = \frac{2e^2}{3K_o a^*}\frac{R}{a^*}e^{-R/a^*} \quad .$$

La différence d'énergie entre les deux états ψ_1 et ψ_2 est égale à Δ. On a supposé pour établir (20) que $\Delta >> W$. Nous démontrons dans l'appendice D qu'une valeur typique de Δ est $\frac{e^2}{K_o R}$; W/Δ est donc de l'ordre de :

$$\left(\frac{R}{a^*}\right)^2 e^{-2R/a^*} \quad ,$$

et est inférieur à 0,1 pour $R > 5\ a^*$.

Pour $N \sim 10^{18}\ cm^{-3}$ et $a^* \sim 5$ Å il n'y a que 7 % de paires ne remplissant pas la condition $R > 5\ a^* = 25$ Å, et l'approximation $W >> \Delta$ est justifiée.

ψ_1 représente une fonction d'onde centrée principalement sur le puits n° 1 et ψ_2 sur le puits n° 2. A O K, l'électron reste indéfiniment dans l'état 1. Pour $T \neq 0$, les phonons peuvent induire des transitions entre les deux états. Le calcul des probabilités de transition donne finalement [13] :

$$\frac{1}{\tau_{12}} = B\,W^2\,\frac{\Delta}{e^{\beta\Delta}-1} \qquad (\beta = 1/kT)$$

$$\frac{1}{\tau_{21}} = B\,W^2\,\frac{\Delta e^{\beta\Delta}}{e^{\beta\Delta}-1} \quad .$$

B dépend des caractéristiques du cristal. Si E_1 est le potentiel de déformation, d la densité, et v_s la vitesse du son dans le cristal, on a :

$$B = \frac{E_1^2}{\pi d v_s^5 \hbar^4} \quad .$$

Khosla a déduit à partir de mesures de conductivité électrique [6] : $E_1 \sim 8{,}2 \pm 1$ eV . La valeur exacte de E_1 n'est pas très critique. On a d'autre part $d \sim 6{,}64$ g cm^{-3} et la vitesse du son est estimée à $3\ 10^5$ cm s^{-1} à partir de la température de Debye (580 K). Nous en tirons :

$$B \sim 3\ 10^{57}\ \text{erg}^{-3}\ \text{s}^{-1} \quad .$$

III.2.b - Relaxation nucléaire locale

Nous allons voir maintenant comment le mouvement de l'électron à l'intérieur de la paire peut entraîner la relaxation nucléaire. Conformément à nos hypothèses, nous considérons uniquement pour l'instant l'interaction scalaire entre un électron occupant une certaine impureté et un fluor situé à une distance $r \ll R$ de cette dernière :

$$\hbar\, \mathcal{H}_{int} = \hbar A\, \vec{I}.\vec{S} = \hbar A_o\, e^{-2r/a^*}\, \vec{I}.\vec{S} \quad ,$$

où $A_o = -\frac{8}{3a^{*3}}\, \gamma_e \gamma_n \hbar\, |u_{o,o}(F)|^2$.

Lorsque l'électron "saute" sur l'autre impureté de la paire, nous supposons que l'interaction scalaire avec ce fluor est nulle.

La probabilité de relaxation induite par les fluctuations de $\mathcal{H}_{int}$ est égale à :

$$[32] \quad \frac{2}{3} A_o^2\, e^{-4r/a^*}\, S(S+1)\, \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2}\, \frac{e^{-\beta\Delta}}{(1+e^{-\beta\Delta})^2} \quad ,$$

où $$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{12}} + \frac{1}{\tau_{21}} = BW^2 \Delta \coth(\beta\Delta/2),\ \omega = \omega_e - \omega_n \quad ,$$

et où le facteur $e^{-\beta\Delta}(1+e^{-\beta\Delta})^{-2}$ tient compte de la différence de temps de vie des deux niveaux.

Dans les échantillons dopés à 1 % et 0,03 % on a mesuré (II.2, II.7) une valeur moyenne de τ de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-10} s , à basse température.

Dans les échantillons moins dopés τ doit être plus long puisque la distance moyenne entre impuretés est plus grande. On peut donc faire pour tous les échantillons l'approximation $\omega_e \tau >> 1$.

En posant $\lambda = 4/a^*$

$$E = \frac{A_o^2}{2\omega^2 \tau} e^{-\beta\Delta}(1+e^{-\beta\Delta})^{-2} \quad ,$$

la relaxation nucléaire locale s'écrit :

$$1/T_1(r) = E\, e^{-\lambda r} \quad .$$

III.2.c - Diffusion de spin

Pour calculer le temps de relaxation global du système de spins nucléaires, il faut tenir compte de la diffusion de spin qui tend à uniformiser l'aimantation M , suivant la loi :

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D\nabla^2 M - \frac{1}{T_1(r)} (M-M_o) \quad , \qquad (21)$$

où D est le coefficient de diffusion de spin et M_o l'aimantation d'équilibre.

Nous allons supposer pour l'instant que tous les centres relaxants (paire yttrium neutre-yttrium ionisé) sont identiques. La façon dont relaxent les noyaux dépend des valeurs respectives de deux longueurs caractéristiques b_o et b , que nous allons définir et calculer.

Calcul de b_o :

b_o est le rayon d'une "sphère" centrée sur une impureté à l'intérieur de laquelle la diffusion de spin est bloquée par suite des fortes interactions inhomogènes entre les noyaux et l'électron. Bien que le coefficient de diffusion de spin décroisse continûment à mesure qu'on se rapproche de l'impureté, on admet généralement qu'il est nul à l'intérieur de la sphère de rayon b_o , et égal à sa valeur normale en l'absence d'interactions à l'extérieur de la sphère.

Pour évaluer b_o , nous posons que le déplacement de fréquence pour les spins situés à une distance $r = b_o$ de l'impureté est égal à la largeur de raie dipolaire des fluor $\Delta\omega_I$. Pour l'échantillon dopé à 1 %, on a vu (II.5) que le déplacement nucléaire était égal à :

$$\omega_1 \, e^{-2r/a^*}$$

avec $$\omega_1 = \frac{A_o x}{2} \, th(\beta\hbar\omega/2)$$

d'où $$b_o = \frac{a^*}{2}\left[\text{Log}\,\frac{A_o x}{2\Delta\omega_I} + \text{Log}\,th(\beta\hbar\omega/2)\right] \quad . \qquad (22)$$

Pour les échantillons faiblement dopés, dans lesquels il n'est pas possible de mesurer le déplacement, nous supposons que l'électron fait un grand nombre de fois l'aller-retour entre les deux sites d'yttrium de la paire avant de sauter sur un troisième site, et que son temps de relaxation de spin est supérieur à $1/\Delta\omega_I$. Soit p la probabilité d'occupation de la paire par un électron. b_o est alors donnée par les deux formules suivantes, se rapportant respectivement aux sites de basse et haute énergie :

$$\begin{cases} A_o p \, e^{-2b_o/a^*} \, (1+e^{-\beta\Delta})^{-1} = \Delta\omega_I \\ A_o p \, e^{-2b_o/a^*} \, e^{-\beta\Delta}(1+e^{-\beta\Delta})^{-1} = \Delta\omega_I \end{cases} \quad . \qquad (23)$$

Pour simplifier le calcul nous supposerons par la suite que $p = 1$ pour certaines paires et $p = 0$ pour d'autres paires, de telle façon qu'on ait au total Nx paires occupées par un électron et $NK = N(1-x)$ paires inoccupées. Le calcul rigoureux, qui consisterait à calculer le niveau d'énergie de chaque paire et à le comparer à un certain niveau de Fermi de paires, est délicat et nous ne l'aborderons pas.

Calculons un ordre de grandeur de b_o dans le cas où $\Delta = 5\ kT$, avec $A_o \sim 1{,}5\ 10^8$ Hz , $\Delta\omega_I \sim 6\ 10^4$ Hz et $a^* \sim 5$ Å . On trouve :

$b_o \sim 17$ Å pour le site de basse énergie,

et $b_o \sim 7$ Å pour le site de haute énergie.

Calcul de b :

Dans un calcul rigoureux, exposé dans l'appendice C, b est une longueur caractéristique relative au comportement asymptotique de l'aimantation lorsqu'on résoud l'équation (21) en présence de radiofréquence [29]. Une interprétation physique simple de b consiste à dire que b est la distance à une impureté au-delà de laquelle le terme de diffusion $D\nabla^2 M$ devient prépondérant par rapport au terme de relaxation directe $E\, e^{-\lambda r}(M-M_o)$, par suite de la décroissance rapide en r de ce dernier. Le temps mis par l'aimantation pour diffuser depuis les régions proches de la barrière de diffusion est de l'ordre de $(r-b_o)^2/D \sim r^2/D$ si $r > b_o$. Le temps de relaxation direct est égal à $e^{\lambda r}/E$; pour avoir une estimation de b nous écrivons que les deux temps sont égaux pour $r = b$:

$$b^2/D \sim e^{\lambda b}/E \quad ,$$

soit, en posant $\lambda b = b'$:

$$b'^2\, e^{-b'} = \frac{\lambda^2 D}{E} \quad .$$

Pour calculer b', nous négligeons les variations de b'^2 devant celles de l'exponentielle :

$$b' \sim \mathrm{Log}\, \frac{E}{\lambda^2 D} \quad ,$$

d'où :

$$b \sim \frac{a^*}{4}\, \mathrm{Log}\, \frac{E a^{*2}}{16\, D} \quad .$$

Le calcul exact, donné dans l'appendice C, donne essentiellement le même résultat :

$$b = \frac{a^*}{4}\, \mathrm{Log}\, \frac{E a^{*2}}{37\, D} \quad . \qquad (24)$$

Evaluons cette quantité pour $T = 1$ K avec $A_o \sim 1{,}5\ 10^8$, $\omega \sim 6\ 10^{10}$ et $\tau \sim 10^{-10}$ s ; on trouve :

$$E \sim 10^4\ s^{-1}$$

soit, avec $D \sim 1{,}6\ 10^{-12}\ cm^2\ s^{-1}$ et $a^* \sim 5$ Å :

$$Ea^{*2}/37D \sim 0{,}5 \quad .$$

La quantité b ne pouvant être négative, est nulle : par suite de la décroissance rapide de la relaxation directe lorsque r augmente, les spins nucléaires relaxent toujours plus vite par diffusion de spin depuis les régions proches des impuretés que par interaction directe avec les impuretés.

III.2.d - Choix du modèle de relaxation

Les calculs précédents suggèrent que b_o est supérieur à b (diffusion rapide) pour des valeurs "typiques" de Δ, T, A_o et a^* . Les quantités calculées étant cependant sujettes à une forte incertitude, il est bon d'examiner ce qui se passe lorsque $b > b_o$ (diffusion lente).

On démontre alors que la probabilité de relaxation globale peut s'écrire :

$$1/T_1 \sim 4\pi\, n\, b\, D \quad , \qquad (25)$$

où n est la concentration de paires relaxantes, c'est-à-dire la véritable concentration en électrons :

$$n = N(1-K) \quad .$$

Pour tenir compte de l'inhomogénéité spatiale de b , due à la répartition aléatoire des impuretés, il convient de prendre une certaine moyenne de b sur tout l'échantillon.

Les variations de $1/T_1$ en fonction du champ et de la température se font par l'intermédiaire de :

$$b = \frac{a^*}{4}\ \mathrm{Log}\left(\frac{A_o^2 a^{*2}}{74 D \omega^2 \tau}\ e^{-\beta\Delta}\right) \quad ,$$

et sont logarithmiques, donc très lentes. Il paraît difficile d'expliquer, par le modèle de diffusion lente, les variations de $1/T_1$ en H^2 observées expérimentalement. Indépendamment des calculs effectués en III.2.c, on est donc

conduit à penser que la relaxation des fluor a lieu dans le régime de diffusion rapide. Nous examinerons en III.9 le cas des cadmium.

Lorsque $b_o > b$ (diffusion rapide), $1/T_1$ est égal à la valeur moyenne de la relaxation directe au-delà de la barrière de diffusion [30] :

$$1/T_1 = N(1-K) \int_{b_o}^{R_1} \frac{1}{T_1(r)} 4\pi r^2 \, dr$$

avec $$R_1 = (3/4\pi n)^{1/3} \quad .$$

Par suite de la décroissance rapide avec r de $1/T_1(r)$, on peut remplacer la bonne supérieure de l'intégrale par l'infini :

$$1/T_1 = 4\pi N(1-K) \; Ea^*(b_o^2 + b_o a^*/2 + a^{*2}/8) \; e^{-4b_o/a^*}$$

le terme e^{-4b_o/a^*} varie beaucoup plus rapidement que $b_o^2 + b_o a^*/2 + a^{*2}/8$, et on peut en première approximation remplacer cette dernière quantité par une constante de l'ordre de a^{*2} .

Pour les échantillons fortement dopés, supposons que b_o soit donnée par la formule (22). Lorsque $H \leqslant 3$ kG et $T \geqslant 1$ K, on a :

$$\mathrm{th}(\hbar\beta\omega_e) \sim \hbar \beta\omega_e \quad ,$$

et $$e^{-4b_o/a^*} \sim (4kT/A_o x\hbar\omega)^2 \quad .$$

Comme E contient un terme $1/\omega^2$, le temps de relaxation est proportionnel à ω^4, alors que l'expérience donnerait plutôt $T_1 \propto \omega^2$.

Il est possible que dans les échantillons fortement dopés la condition $\omega\tau > 1$ ne soit pas remplie pour toutes les paires, ce qui atténue les variations de E avec ω^2 . En supposant $\omega\tau < 1$ pour la majorité des paires, les variations de T_1 avec ω proviendraient de e^{-4b_o/a^*} et seraient en bon accord avec l'expérience. Mais, dans ces conditions, T_1 serait indépendant du champ magnétique pour $h\omega/2kT \gg 1$, ce qui est en contradiction avec les résultats du paragraphe II.3.c .

Pour les échantillons faiblement dopés, nous supposons que b_o est donnée par les formules (23) avec, pour simplifier, $p = 1$ et $e^{-\beta\Delta} << 1$. Le site de haute énergie a une barrière de diffusion nettement inférieure à celle du site de basse énergie, et peut être considéré comme le véritable centre relaxant. Pour ce site on a :

$$e^{-4b_o/a^*} = e^{2\beta\Delta\ \Delta\omega_I^2/A_o^2} \quad \text{pour} \quad \beta\Delta < \text{Log}(A_o/\Delta\omega_I)$$

et $b_o = 0$, soit $e^{-4b_o/a^*} = 1$ pour $\beta\Delta > \text{Log}(A_o/\Delta\omega_I)$.

En remplaçant $1/\tau$ par son expression :

$$1/\tau = BW^2\Delta\ \coth(\beta\Delta/2) \sim BW^2\Delta \quad \text{pour} \quad \beta\Delta > 1 \quad ,$$

on obtient alors :

$$1/T_1 = 2\pi\ N(1-K)\ a^{*3}\ BW^2\left(\frac{\Delta\omega_I}{\omega}\right)^2\ \Delta e^{\beta\Delta} \quad \text{pour} \quad \beta\Delta < \text{Log}(A_o/\Delta\omega_I)$$

$$1/T_1 = 2\pi\ N(1-K)\ a^{*3}\ BW^2\left(\frac{A_o}{\omega}\right)^2\ \Delta e^{-\beta\Delta} \quad \text{pour} \quad \beta\Delta > \text{Log}(A_o/\Delta\omega_I) \quad .$$

Les deux expressions sont égales lorsque :

$$\beta\Delta = \text{Log}(A_o/\Delta\omega_I) \quad .$$

III.2.e - Relaxation globale

Les calculs précédent ont été effectués pour un centre, et donneraient le temps de relaxation global si tous les centres étaient identiques. En fait, $1/T_1$ contient deux paramètres :

- la distance R entre les deux impuretés de la paire
- l'énergie de saut Δ ,

qui varient d'une paire à l'autre. Le temps de relaxation global s'obtient donc en faisant la moyenne de $1/T_1$ sur tout l'échantillon.

Nous admettrons que, par suite de la petitesse présumée du rayon de Bohr (5 Å), l'électron ne peut sauter que sur un site premier voisin, supposé inoccupé. La probabilité que le site premier voisin se trouve à une distance comprise entre R et R+dR [32] est égale à :

$$P(R)dR = \frac{3R^2}{R_o^3} e^{-(R/R_o)^3} dR \quad .$$

Etant donnée une paire d'Yttrium distants de R , nous calculons dans l'appendice D la probabilité $g(R,\Delta)d\Delta$ que l'énergie de saut soit comprise entre Δ et $\Delta + d\Delta$. Pour $\Delta << \Delta^*$, on trouve que $g(R,\Delta)$ est indépendante de Δ , et vaut :

$$g(R,O) = \frac{2}{3\pi} \Gamma(2/3) \frac{1}{\Delta^*} \quad ,$$

où

$$\Delta^* = 2\pi(\frac{8}{15})^{2/3} \frac{e^2 R}{K_o} (NK)^{2/3} \quad .$$

Sur cette formule, on voit que l'énergie moyenne de saut Δ^* est d'autant plus grande que la distance de saut R est grande. Ceci provient du fait que la profondeur E_o des niveaux, qui est due à des interactions coulombiennes à longue portée, varie lentement d'un site à l'autre. Pour $R \sim O$, les deux sites de la paire subissent pratiquement le même déplacement d'énergie, et $\Delta \sim 0$.

Le temps de relaxation global est donné par :

$$1/T_1 = \iint \frac{1}{T_1(R,\Delta)} P(R)\ g(R,\Delta)\ dRd\Delta \quad ,$$

les fonctions de distribution P(R) et $g(R,\Delta)$ étant normalisées à l'unité :

$$\int_o^\infty P(R)\ dR = 1 \quad ,$$

$$\int_o^\infty g(R,\Delta)\ d\Delta = 1 \quad .$$

En intégrant d'abord sur Δ , on tombe sur une expression :

$$(\Delta\omega_I)^2 \int_o^{kTLog(A_o/\Delta\omega_I)} \Delta e^{\beta\Delta}\, d\Delta + A_o^2 \int_{kTLog(A_o/\Delta\omega_I)}^\infty \Delta e^{-\beta\Delta}\, d\Delta \quad ,$$

qui est proportionnelle à T^2 . La variation de T_1 avec la température est donc :

$$1/T_1 \propto T^2 \quad .$$

Pour obtenir la dépendance en concentration, on effectue ensuite l'intégration sur R . Il apparaît alors l'intégrale :

$$\int_o^\infty R^3 e^{-2R/a^* - (R/R_o)^3} \, dR \quad ,$$

qui, pour $\xi = R_o/a^* >> 1$, est pratiquement égale à :

$$\int_o^\infty R^3 e^{-2R/a^*} \, dR = \frac{3a^{*4}}{8} \quad ,$$

et on trouve finalement :

$$\boxed{1/T_1 = \alpha N^{4/3}(1-K)\, K^{-2/3}\, \frac{A_o \Delta\omega_I}{\omega^2}\, \text{Log}\, \frac{A_o}{\Delta\omega_I}\, \frac{e^2}{K_o}\, Ba^{*3}(kT)^2}$$

avec $$\alpha = \frac{4}{9}\left(\frac{15}{8}\right)^{2/3} \Gamma(2/3) \sim 0{,}82 \quad .$$

Sachant que $|\omega| \sim |\omega_e| = 1{,}76\ 10^{11}\ H$, si le champ magnétique H est exprimé en Tesla (1 Tesla=10 kG) et avec $A_o \sim 1{,}5\ 10^8$ Hz, $\Delta\omega_I \sim 6.10^4$ Hz, $B \sim 3.10^{57}$ erg^{-3} s^{-1} $a^* \sim 5.10^{-8}$ cm, $e = 5.10^{-10}$ (erg cm)$^{1/2}$, $K_o \sim 8$, $k \sim 1{,}38\ 10^{-16}$ erg/^oK , il vient :

$$\boxed{1/T_1 \sim 4{,}2\ 10^{-25}\ N^{4/3}(1-K)\ K^{-2/3}\ (T/H)^2} \qquad (26)$$

où T est exprimé en degrés K, et H en Tesla.

Nous savons que cette formule n'est pas entièrement correcte puisqu'elle conduit à une variation en température théorique en T^2 alors que les variations expérimentales sont toujours plus faibles, même en haut champ. Le tableau III permet de comparer les ordres de grandeur théoriques de T_1 , donnés par (26), avec les résultats expérimentaux, pour différentes valeurs du champ magnétique, de la concentration, et de la température :

Tableau III

Temps de relaxation des Fluor dans le régime de diffusion rapide. Comparaison avec les résultats expérimentaux.

Echantillon	N cm^{-3}	K	T degré K	H Tesla	T_1^{exp} secondes	T_1^{th} secondes	T_1^{th}/T_1^{exp}
0,003 %	$7,8\ 10^{17}$	0,75 ?	1,5	0,33	15	0,45	$3\ 10^{-2}$
0,01 %	$2,6\ 10^{18}$	0,77	1,5	0,33	3	0,1	$3,4\ 10^{-2}$
0,03 %	$7,8\ 10^{18}$	0,75	1,5	0,33	0,63	0,02	$3,3\ 10^{-2}$
1 %	$2,6\ 10^{20}$	0,990	1,1	0,33	0,7	0,013	$1,8\ 10^{-2}$
1 %	$2,6\ 10^{20}$	0,990	1,1	2,65	45	0,88	$1,8\ 10^{-2}$
1 %	$2,6\ 10^{20}$	0,990	0,17	2,65	390	35	$0,9\ 10^{-1}$

Le désaccord entre la théorie et l'expérience est en moyenne d'un peu plus d'un ordre de grandeur, ce qui n'est pas significatif, compte tenu de toutes les approximations faites. Il faut remarquer que c'est le calcul théorique qui donne le temps de relaxation le plus court, en contradiction avec la situation rencontrée dans les cristaux contenant des impuretés paramagnétiques fixes. Dans ce dernier cas, en effet, il n'est pas rare de mesurer des temps de relaxation nucléaires 10^2 ou 10^3 fois plus courts que ceux calculés théoriquement.

En comparant les lignes 2 et 3 du tableau III, on constate que la loi de variation théorique de $1/T_1$ en $N^{4/3}$ est en bon accord avec l'expérience. Il en est de même de la loi $T_1 H^{-2} = Cte$, comme nous l'avons vu au paragraphe II.3 .

Nous n'avons pas mesuré la variation expérimentale de T_1 avec K(coefficient de compensation). Ceci pourrait être fait en réduisant à différentes températures différents morceaux d'un même échantillon. Il convient de rappeler que la formule (26) a été établie en supposant une conversion faible, c'est-à-dire $x=1-K \ll 1$. Dans ces conditions $(1-K)K^{-2/3}$ est pratiquement égal à $1-K$. Lorsque $K \ll 1$, il est plus avantageux de raisonner sur les

"trous" d'électrons, se déplaçant dans le cristal suivant le même processus de hopping. Il faut alors remplacer $1-K$ par K dans la formule (26). Par contre $g(\Delta)$ est toujours donné par la formule :

$$g(\Delta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\Delta t - |\Delta^* t|^{3/2}} dt \quad ,$$

avec $$\Delta^* = 2\pi(8/15)^{2/3} (e^2 R/K_o) (NK)^{2/3} \quad ,$$

et, au total, $(1-K)\ K^{-2/3}$ doit être remplacé par $K^{1/3}$.

Nous avons tracé figure 35 une courbe se raccordant à $K^{1/3}$ pour $K \ll 1$ et à $(1-K)\ K^{-2/3}$ pour $K \sim 1$.

III.2.f - Comparaison avec la relaxation dipolaire

Nous allons maintenant calculer brièvement la contribution des interactions dipolaires à la relaxation des fluor, et la comparer à celle des interactions scalaires. Nous supposerons encore que la diffusion de spin est rapide ($b_o > b$). Remarquons tout d'abord que la barrière de diffusion b_o est toujours déterminée par les interactions scalaires : en supposant que l'électron reste sur une paire pendant un temps supérieur à $1/\Delta\omega_I$, nous avons établi au paragraphe III.2.c que la barrière de diffusion scalaire b_o^s du site de haute énergie était donnée, pour $\beta\Delta > 1$, par :

$$b_o^s = \frac{a^*}{2} \left[\mathrm{Log}(A_o/\Delta\omega_I) - \beta\Delta \right] \quad . \qquad (27)$$

En assimilant l'électron à une charge ponctuelle centrée sur une impureté, le champ local d'origine dipolaire vu par les fluor à une distance r de l'impureté est égal à :

$$\gamma_e \gamma_n \hbar\ e^{-\beta\Delta}\ r^{-3} \quad , \qquad (28)$$

et, dans les mêmes conditions, la barrière de diffusion dipolaire est donnée par :

$$b_o^d = (\gamma_e \gamma_n \hbar/\Delta\omega_I)^{1/3}\ e^{-\beta\Delta/3} \quad . \qquad (29)$$

L'approximation de la charge ponctuelle est en défaut pour les régions très proches de l'impureté ($r < a^*$):dans ces régions le champ dipolaire est inférieur

à la valeur donnée par (28), et la barrière de diffusion est plus faible. En fait, même en utilisant les formules approchées (28) et (29), avec les valeurs numériques $a^* \sim 5.10^{-8}$ cm et $A_o \sim 1,5\ 10^8$ Hz , on peut voir (figure 32) que $b_o^s > b_o^d$ pour $\beta\Delta \lesssim 8$. Lorsque $\beta\Delta = 8$, b_o est de l'ordre de 1,5 Å . Cette valeur, étant inférieure à la distance $a\sqrt{3}/2$ entre l'impureté et ses huit fluor premiers voisins, n'a guère de sens. Nous supposerons que b_o ne peut être inférieure à $a\sqrt{3}/2 \sim 2,45$ Å . Dans ces conditions, on a toujours $b_o^s > b_o^d$.

Evaluons maintenant la probabilité de relaxation induite par les fluctuations de l'interaction dipolaire entre l'électron et les fluor situés à une distance r de l'impureté, dans le modèle du hopping. On démontre [32] que :

$$1/T_1^d(r) = \frac{3}{10} \frac{\gamma_e^2 \gamma_n^2 h^2}{r^6} \frac{\tau}{1+\omega_n^2 \tau^2} \frac{e^{-\beta\Delta}}{(1+e^{-\beta\Delta})^2} \quad .$$

Cette formule utilise l'approximation de la charge ponctuelle et n'est valable que pour $r > a^*$. Lorsque $r < a^*$, nous supposerons que $1/T_1^d(r)$ est une constante égale à $1/T_1^d(a^*)$.

Nous avons établi d'autre part en III.2.b que la probabilité de relaxation locale due aux interactions scalaires était égale à :

$$1/T_1^s(r) = \frac{A_o^2}{2} e^{-4r/a^*} \frac{\tau}{1+\omega_e^2 \tau^2} \frac{e^{-\beta\Delta}}{(1+e^{-\beta\Delta})^2} \quad .$$

Dans le régime de diffusion rapide, la probabilité de relaxation moyenne autour d'un centre est donnée par :

$$1/T_1(R,\Delta) = 4\pi N(1-K) \int_{b_o}^{\infty} \frac{1}{T_1(r)} r^2 dr \quad .$$

Il vient :

$$\frac{1/T_1^s(R,\Delta)}{1/T_1^d(R,\Delta)} = \theta \frac{1+\omega_n^2 \tau^2}{1+\omega_e^2 \tau^2}$$

avec

$$\theta = \frac{5}{3}\left(\frac{A_o}{\gamma_e \gamma_n \hbar}\right)^2 \frac{\int_{b_o}^{\infty} e^{-4r/a^*} r^2 dr}{\int_{b_o}^{\infty} h(r)\ r^2 dr} \quad ,$$

où $$h(r) = \begin{cases} (a^*)^{-6} & \text{pour } r \leqslant a^* \\ r^{-6} & \text{pour } r > a^* \end{cases} .$$

Le rapport sans dimension θ est le même que celui défini au paragraphe II.4.b . C'est le produit de $\theta' = \frac{5}{32}\left(\frac{A_o a^{*3}}{\hbar\gamma_e\gamma_n}\right)^2$ par une fonction représentée figure 33, valant 1/2 pour $b_o/a^* \sim 0$ et se comportant comme $8(b_o/a^*)^5 e^{-4b_o/a^*}$ pour $b_o/a^* > 1$. $A_o a^{*3}/\hbar\gamma_e\gamma_n$ est le rapport des champs locaux d'origine scalaire et dipolaire à une distance a^* de l'impureté. Avec $A_o = 1{,}5\ 10^8$ Hz et $a^* = 4{,}75\ 10^{-8}$ cm on a $\theta' \sim 200$. Cependant, l'interprétation de la mesure du déplacement électronique (cf. III.4) fournit une valeur de θ' très supérieure :

$$\theta' = \frac{5}{32}\left(\frac{8}{3}|u_{o,o}(F)|^2\right)^2 = 1{,}36\ 10^5 .$$

Remarquons que b_o est ici une moyenne de la barrière de diffusion des sites de haute énergie uniquement, puisque ces derniers sont beaucoup plus efficaces que les sites de basse énergie en ce qui concerne la relaxation des fluor. Dans ces conditions on a probablement $b_o/a^* \lesssim 1$, et $\theta' \sim 10^5$.

Pour obtenir la relaxation globale, il convient de faire une moyenne de $1/T_1(R,\Delta)$ sur toutes les paires. Nous supposons que cette opération équivaut à remplacer le temps de corrélation $\tau(R,\Delta)$ par une moyenne appropriée $\tilde{\tau}$. On peut alors se reporter au réseau de courbes de la figure 9. Avec notre estimation précédente de $\theta' \sim 10^5$, on voit que la relaxation scalaire l'emporte sur la relaxation dipolaire tant que

$$\omega_n \tilde{\tau} \leqslant 0{,}1$$

soit, dans un champ de 3 kG :

$$\tilde{\tau} \leqslant 10^{-9} \text{ s} \qquad . \qquad (30)$$

La formule (26) peut également s'écrire :

$$1/T_1^s \sim N/\omega_e^2 \tilde{\tau} \quad ,$$

où $\tilde{\tau}^{-1}$ est proportionnel à $N^{1/3}$.

Nous avons mesuré à 1 K dans l'échantillon dopé à 0,03 % :

$$\bar{\tau} \sim 3\ 10^{-10}\ s \quad .$$

La condition (30) est encore vérifiée pour une concentration $3^3 \sim 30$ fois plus faible (0,001 %).

Ces calculs semblent indiquer que dans tous les échantillons que nous avons étudiés, et dans les domaines de température et de champ magnétique explorés, la relaxation scalaire l'emporte toujours sur la relaxation dipolaire. La diminution de l'effet Overhauser, à puissance hyperfréquence constante, lorsque la concentration décroît serait alors due à l'élargissement électronique.

Ces estimations seraient fausses si le coefficient θ' était seulement de l'ordre de 200.

III.2.g - Discussion

Nous avons vu dans ce paragraphe que la relaxation des fluor que l'on observe à basse température pouvait être expliquée par un modèle basé sur la modulation, due au hopping des électrons, de l'interaction hyperfine scalaire entre les électrons et les fluor proches des impuretés. En supposant :

1) qu'il existe dans le cristal un certain nombre de centre relaxants constitués de paires d'impuretés rapprochées se partageant un électron,

2) que la diffusion de spin des fluor égalise rapidement l'aimantation dans tout le cristal, à partir des régions situées près des centres relaxants,

3) qu'une grande majorité de centres satisfait à la triple condition :

$$\omega_n \tau < 1 < \omega_e \tau < 70 \quad ,$$

où τ représente le temps de correlation de l'électron sur une impureté de la paire,

4) que l'électron ne pouvait sauter que sur une impureté proche voisine,

5) que les impuretés et les fluor interstitiels étaient répartis au hasard dans l'échantillon,

nous avons établi la formule (26) qui permet de rendre compte des ordres de grandeur expérimentaux de T_1, ainsi que des variations en fonction

du champ magnétique et de la concentration en impuretés. Mais les variations en température prédites par (26) restent toujours supérieures à celles observées expérimentalement, surtout en bas champ (3 kG). Ce désaccord est particulièrement difficile à lever, dans le modèle du hopping. En effet, quelles que soient les hypothèses, T_1 apparait toujours, dans le régime de diffusion rapide, comme une certaine fonction de H/T : nous mentionnons dans le tableau IV, la loi de variation de $1/T_1$ en fonction de H et T prévue par la théorie, avec différentes hypothèses :

- soit $\omega\tau < 1$, soit $\omega\tau > 1$

- les fluor proches des impuretés sont sensibles, soit à la valeur moyenne de la polarisation électronique (hypothèse A), soit à sa valeur instantanée (hypothèse B). Il convient de remarquer que c'est l'hypothèse A qui est vérifiée expérimentalement dans les échantillons fortement dopés (cf. paragraphe II.7), alors que nous avons admis l'hypothèse B pour les échantillons faiblement dopés.

Nous ne reproduisons pas les calculs théoriques qui conduisent aux résultats exposés dans le tableau IV. Dans chaque cas, les raisonnements sont très analogues à ceux menés au cours du paragraphe III.2.

Tableau IV

Loi de variation théorique de T_1 en fonction de T et H .

	Hypothèse A		Hypothèse B
	$\beta\hbar\omega < 1$	$\beta\hbar\omega > 1$	
$\omega\tau > 1$	$(T/H)^4$	$(T/H)^2$	$(T/H)^2$
$\omega\tau < 1$	$(T/H)^2$	$(T/H)^0$	$(T/H)^0$

Nous avons examiné également le cas où $\Delta << W$ pour une majorité de paires (paires homopolaires), et nous avons trouvé une loi de variation en température encore plus rapide que pour $\Delta >> W$.

Pour obtenir une variation de $1/T_1$ en $T^{1/2}\ H^{-2}$, comme cela semble être le cas vers $H=3$ kG et $T \sim 1$ K , il faudrait supposer que la fonction de

distribution $g(R,\Delta)$ se comporte comme $\Delta^{-3/2}$ pour $\Delta \lesssim 8$ kT , alors que les calculs de l'appendice D prévoient que $g(R,\Delta) = Cte$ pour $\Delta < \Delta^* \sim 400$ K. Outre qu'une dépendance fonctionnelle de $g(R,\Delta)$ en $\Delta^{-3/2}$ ne possède aucune justification physique évidente, il ne pourrait s'agir en tout état de cause que d'une approximation de haute température. En effet l'intégrale $\int_o^\infty \Delta^{-3/2} d\Delta$ diverge à l'origine, et $g(R,\Delta)$ ne serait pas normalisable. Pour Δ suffisamment faible, la fonction $g(R,\Delta)$ doit donc nécessairement se comporter comme $\Delta^{-\alpha}$, où α est strictement inférieur à 1. Avec les hypothèses du paragraphe III.2, la probabilité de relaxation nucléaire devrait donc être au moins proportionnelle à kT , à suffisamment basse température. Dans ce sens, nos mesures effectuées à 26,5 kG sont en moins violent désaccord avec la théorie que celles effectuées à 3 kG.

III.3 - Relaxation des cadmium

Deux faits expérimentaux suggèrent qu'on se trouve en ce qui concerne les cadmium, dans le régime de "diffusion lente" :

1) la relaxation n'est pas exponentielle ;

2) la relaxation varie très peu avec la température.

Nous avons vu en effet en III.3.d que lorsque la relaxation est d'origine scalaire et dans le régime de diffusion lente, $1/T_1$ ne dépend du champ et de la température qu'à travers un logarithme, ce qui est négligeable.

La partie non exponentielle de la relaxation peut s'expliquer de la façon suivante : entre b_o (barrière de diffusion) et b (rayon d'influence de l'impureté) existent des spins nucléaires peu déplacés, donc participant à la raie de résonance normale ; ces spins par définition relaxent par interaction directe avec l'impureté, et au bout d'un temps assez court la polarisation atteint sa valeur d'équilibre à l'intérieur de la sphère de rayon b . Ensuite, la relaxation à l'extérieur de b se fait, beaucoup plus lentement, par diffusion de spin. Cette dernière partie est exponentielle. La partie non exponentielle correspond à la relaxation rapide des spins à l'intérieur de la sphère b . Chaque spin dans cette région relaxant indépendamment de ses voisins, avec une vitesse qui est déterminée par l'interaction électron-noyau en ce point, on conçoit que la variation en temps de la relaxation dépende de la forme exacte

de l'interaction. On peut démontrer, pour une interaction dipolaire, que la partie non exponentielle croît initialement comme $t^{1/2}$. Nous n'avons pas fait le calcul dans le cas d'une interaction scalaire.

Nous allons maintenant donner une estimation théorique du coefficient de diffusion de spin des ^{113}Cd, afin de vérifier notre hypothèse de diffusion lente. Il n'existe pas de formule rigoureuse donnant le coefficient de diffusion dans un réseau dilué comme celui des ^{113}Cd , et nous allons faire le calcul en supposant que les ^{113}Cd forment un réseau cubique simple de paramètre R_{Cd} . On a dans ce cas :

$$D_{Cd} \sim W_{\uparrow\downarrow} R_{Cd}^2 \quad ,$$

où $W_{\uparrow\downarrow}$ est la probabilité d'un "flip-flop" entre deux Cd^{113} proches voisins.

Compte tenu de la présence des fluor, qui créent sur chaque site de cadmium un grand champ dipolaire variant de façon aléatoire d'un site à l'autre et bloquant en partie la diffusion, la probabilité de "flip-flop" est de l'ordre de

$$W_{\uparrow\downarrow} \sim \frac{1}{30} \frac{\overline{\Delta\omega}^2_{Cd\text{-}Cd}}{\left[\overline{\Delta\omega}^2_{Cd\text{-}F}\right]^{1/2}} \quad ,$$

où $\overline{\Delta\omega}^2_{Cd\text{-}Cd}$ et $\overline{\Delta\omega}^2_{Cd\text{-}F}$ sont les contributions au second moment de la raie des ^{113}Cd, respectivement des ^{113}Cd et des fluor. Le facteur $\frac{1}{30}$ est posé ici, par analogie avec la formule donnant la probabilité de "flip-flop" dans un réseau cubique simple contenant une seule espèce de spin [33]. En effectuant la moyenne de $\overline{\Delta\omega}^2_{Cd\text{-}Cd}$ et $\overline{\Delta\omega}^2_{Cd\text{-}F}$ sur toutes les directions, et en utilisant la relation :

$$R_{Cd} \sim (2/c)^{1/3} \, a \sim 2{,}5 \, a \quad ,$$

où a est la maille du réseau de fluor, et $c=0{,}1234$ l'abondance naturelle de l'isotope ^{113}Cd, on trouve :

$$D_{Cd} \sim 2{,}18 \; 10^{-2} \frac{\gamma_{Cd}^3}{\gamma_F} \frac{\hbar c}{a} \sim 8 \; 10^{-16} \; cm^2 \; s^{-1} \quad . \qquad (32)$$

A titre de comparaison, si on calcule le coefficient de diffusion de spin des fluor par cette méthode, on trouve :

$$D_F \sim 1{,}6 \; 10^{-12} \; cm^2 \; s^{-1} \quad ,$$

en bon accord avec l'expérience [34]. Le calcul de D_{Cd} est moins rigoureux, à cause du caracrère aléatoire de la répartition des ^{113}Cd. Nous retiendrons cependant $D_{Cd} \sim 10^{-15}$ cm^2 s^{-1} comme un bon ordre de grandeur du coefficient de diffusion de spin des ^{113}Cd.

Evaluons le temps de relaxation des ^{113}Cd pour les échantillons fortement dopés, où $N(1-K) \sim 10^{18}$ cm^{-3} . A 1 K, en prenant $b \sim 10$ Å et $D_{Cd} \sim 10^{-15}$ cm^2 s^{-1} on a :

$$1/T_1 \sim 4\pi N(1-K) b\, D = 10^{-3} \quad , \qquad (33)$$

soit :

$$T_1 \sim 1000 \text{ secondes.}$$

La valeur expérimentale est de 60 secondes. Remarquons que, pour établir la formule (33), on suppose qu'en chaque point un grand nombre d'impuretés contribuent à la relaxation nucléaire, autrement dit que la distance de diffusion $1/k_o$ pendant un temps de relaxation est très supérieure à la distance moyenne R_1 entre centres. Avec T_1=60 secondes, on a :

$$1/k_o = [D_{Cd}\, T_1]^{1/2} \sim 20 \text{ Å} \quad ,$$

alors que :

$$R_1 \sim 50 \text{ Å} \quad ,$$

et le calcul (33) n'est pas très rigoureux.

En supposant que la relaxation dipolaire l'emporte sur la relaxation scalaire, on aurait trouvé une variation thermique de T_1 en $T^{-5/4}$, beaucoup plus forte que celle observée expérimentalement. La relaxation scalaire est donc prépondérante pour les cadmium. Ceci est compatible avec notre mesure (II.8) de $\sigma_K^n / \rho_K^n \sim - 0,6$.

III.4 - Allure de la fonction d'onde électronique

Au paragraphe II.5, nous avons mesuré, dans l'échantillon dopé à 1 %, le déplacement $\bar{\omega}$ de la fréquence de résonance nucléaire des ^{19}F , dû à l'interaction hyperfine électron-fluor, et nous avons donné une estimation théorique de $\bar{\omega}$:

$$\bar{\omega} = -\frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_n\hbar|\psi|^2_{loin}\langle S_z\rangle x \quad . \qquad (34)$$

D'après les mesures de résonance électronique, $\langle S_z\rangle$ est approximativement donné par la loi de Curie :

$$\langle S_z\rangle \sim \frac{\hbar\gamma_e}{4kT} H_o \quad ,$$

où H_o est le champ magnétique statique.

$|\psi|^2_{loin}$ représente la probabilité de présence électronique sur les fluor situés à une certaine distance $\bar{R}$ des impuretés. Nous avons vu en II.4 que $\bar{R}$ était plus proche de la distance moyenne R_o entre impuretés que de la quantité $R_1 = (3/4\pi n)^{1/3}$, où n est la concentration en électrons. Nous en avons déduit que, pour les échantillons fortement dopés, toutes les impuretés avaient la même probabilité, égale au taux de conversion x , d'être occupées par un électron.

En inversant la formule (34), on obtient un ordre de grandeur de $|\psi|^2_{loin}$:

$$|\psi|^2_{loin} = \frac{3}{2\pi}\frac{\bar{\omega}}{\omega_n}\frac{kT}{(\hbar\gamma_e)^2}\frac{1}{x} \quad ,$$

soit, avec $x \sim 0{,}01$ et $\bar{\omega}/\omega_n \sim 1{,}2\ 10^{-4}$:

$$\boxed{|\psi|^2_{loin} \sim 3{,}2\ 10^{21}\ cm^{-3}} \qquad (35)$$

Dans la théorie de la masse effective, $|\psi|^2_{loin}$ est le produit de deux termes :

- le carré de la fonction enveloppe à la distance $\bar{R}$ de l'impureté : $(\pi a^{*3})^{-1}\ e^{-2\bar{R}/a^*}$. Avec $a^* \sim 4{,}75$ Å , le facteur de normalisation $(\pi a^{*3})^{-1}$ est de l'ordre de $3.10^{21}\ cm^{-3}$.

- Le carré du module de la fonction de Bloch du bas de bande de conduction sur un site de fluor : $|u_{o,o}(F)|^2$. Cette dernière quantité est sans dimension si la fonction de Bloch est normalisée dans un volume unité.

D'après (35), on peut voir que le produit $|u_{o,o}(F)|^2\ e^{-2\bar{R}/a^*}$ est de l'ordre de l'unité. Connaissant $\bar{R}$ et a^* , ceci permet d'en déduire

$|u_{o,o}(F)|^2$. Cette détermination est cependant très indirecte.

Au contraire la mesure du déplacement électronique $D_e^{'F}$ dû aux fluor fournit une valeur beaucoup moins ambigue de $|u_{o,o}(F)|^2$. Nous avons établi en effet en II.5 que :

$$D_e^{'F} = -\frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar |\psi|^2_{moy} \langle I_z \rangle N_F V_o \quad , \tag{36}$$

où $|\psi|^2_{moy}$ est la moyenne dans le volume unité V_o de $|\psi(r)|^2$ sur les sites de fluor. Dans la théorie de la masse effective, on a :

$$|\psi(r)|^2 = |u_{o,o}(r)|^2 F^2(r) \quad .$$

Le résultat que nous allons établir maintenant ne fait pas appel à la forme exacte de $F(r)$, mais uniquement à sa normalisation :

$$4\pi \int_o^\infty F^2(r)\, r^2 dr = 1 \quad ,$$

et à l'hypothèse que $F(r)$ varie peu à l'échelle de la maille du réseau des fluor.

On peut écrire :

$$|\psi|^2_{moy} = \frac{1}{V_o N_F} \sum_{V_o} |\psi(r)|^2 = \frac{|u_{o,o}(F)|^2}{V_o N_F} \sum_{V_o} F^2(r) dr \quad .$$

Avec nos hypothèses, il vient successivement :

$$\sum_{V_o} F^2(r) dr = 4\pi N_F \int_o^\infty F^2(r)\, r^2 dr = N_F$$

d'où

$$\boxed{|\psi|^2_{moy} = \frac{|u_{o,o}(F)|^2}{V_o}} \quad . \tag{37}$$

Comme nous l'avons vu précédemment, ce résultat est valable dans des conditions un peu plus générales que celles où on peut appliquer l'approximation de la masse effective. En particulier Gourary et Adrian [56] ont proposé un modèle de la fonction d'onde électronique des centres F (lacune de fluor occupée par un électron), où :

$$\psi(r) = N\left[F(r) - \sum_i \langle \psi_i | F(r) \rangle \, \psi_i\right] \quad . \tag{38}$$

La fonction enveloppe $F(r)$ de Gourary et Adrian est de la forme $(1/r)e^{-\eta r/a}$ à l'extérieur de la lacune. N est une constante de normalisation, et ψ_i sont les fonctions d'onde atomique des électrons de "coeur" des différents ions entourant le centre. Par définition, la fonction d'onde (38) est orthogonale aux fonctions de coeur de tous les ions i. Pour calculer les intégrales de recouvrement $\langle \psi_i | F(r) \rangle$, Gourary et Adrian admettent que $F(r)$ varie peu sur une orbitale de coeur de l'ion considéré, et développent $F(r)$ en puissances de r_i, où r_i est repéré par rapport à l'ion i. En ne gardant que le premier terme de la série ayant une contribution non nulle, on trouve alors, pour la partie isotrope de $|\psi(r)|^2$ à l'emplacement des ions :

$$|\psi(r)|^2 = A_\alpha |F(r)|^2 \quad ,$$

où le coefficient d'amplification A_α ne dépend que de la structure électronique de l'ion considéré α. En fait, le terme A_α de Gourary et Adrian ne diffère pas profondément de la fonction de Bloch $|u_{o,o}(\alpha)|^2$, et les valeurs numériques des deux fonctions sont approximativement égales [56].

Le résultat du calcul donne $A_F^{GA} \sim 350$ pour les fluor. Les expériences de double résonance (ENDOR) effectuées sur différents halogénures alcalins [57] fournissent d'autre part une valeur de A_α^{exp} sensiblement inférieure ($a_\alpha \sim 200$).

En inversant la formule (36), où $\langle I_z \rangle = \hbar \gamma_n H_o / 4kT$, il vient :

$$|\psi|^2_{moy} = \frac{3}{2\pi} \frac{D_e'^F}{\omega_e} \frac{kT}{(\hbar\gamma_n)^2} \frac{1}{N_F V_o} \quad ,$$

soit avec $N_F = 5{,}2\ 10^{22}$ et $D_e'^F/\omega_e = (1{,}37 \pm 0{,}1)\ 10^{-4}$:

$$|\psi|^2_{moy} = (350 \pm 25)\ cm^{-3}$$

d'où l'on tire, à l'aide de (37) :

$$\boxed{|u_{o,o}(F)|^2 = 350 \pm 25} \quad . \tag{39}$$

En identifiant $|u_{o,o}(F)|^2$ avec A_F^{GA}, on constante que l'accord avec le calcul de Gourary et Adrian est excellent. Il est possible que la théorie de Gourary et

Adrian convienne particulièrement bien pour décrire les états électroniques du CdF_2 semi-conducteur : les couches électroniques profondes du dopant trivalent formant un potentiel répulsif pour l'électron, la quasi totalité de la charge électronique doit se trouver à l'extérieur d'une cellule unité centrée sur le dopant, dans des régions où la fonction (38) est une bonne approximation de la vraie fonction d'onde électronique. En outre, la détermination du coefficient d'augmentation à partir des expériences d'ENDOR fait intervenir la valeur exacte de la fonction enveloppe $F(r)$ sur les différents sites considérés, alors qu'à partir du déplacement électronique on utilise seulement le fait que $F(r)$ varie peu à l'échelle du réseau.

En utilisant $|u_{o,o}(F)|^2 = 350$ et $a^* = 4{,}75$ Å , on déduit un coefficient d'interaction hyperfine :

$$A_o = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar (\pi a^{*3})^{-1} |u_{o,o}(F)|^2 \sim 3{,}9\ 10^9 \text{ Hz} \quad , \qquad (40)$$

qui est environ 30 fois supérieur à celui mesurée en II.2 et II.7 . Etant données les approximations faites, une erreur d'un facteur 10 sur la détermination expérimentale de A_o n'est pas à exclure. Si, au contraire, on était sûr de la valeur expérimentale de A_o , on pourrait, en inversant la formule (40), en tirer le rayon de Bohr : avec $A_o \sim 1{,}5\ 10^8$ Hz on trouve $a^* \sim 14$ Å , un résultat qui est à rapprocher de celui du paragraphe II.5 . Cette valeur est cependant sujette à caution, vue l'imprécision sur A_o . La seule quantité connue sans ambiguité est le produit : $A_o a^{*3} \sim 4{,}10^{-13}$ Hz cm^3 .

Les conditions dans lesquelles on peut observer un déplacement électronique et celles dans lesquelles il est possible d'effectuer des expériences d'ENDOR sont complémentaires ; le critère pour chacune est la disparition ou non de la structure hyperfine de la raie électronique. Par le déplacement électronique, on accède assez directement au coefficient d'augmentation de Gourary et Adrian (ou, ce qui revient presque au même, à la fonction de Bloch du bas de bande de conduction), tandis que l'ENDOR permet plutôt de déterminer la forme exacte de la fonction enveloppe. En perfectionnant la sensibilité du spectromètre de résonance électronique, il serait peut être possible d'observer à basse température des raies ENDOR dans les échantillons par dopés. En combinant les résultats avec ceux obtenus dans ce travail, on aurait alors une idée vraiment très précise de la fonction d'onde électronique du centre donneur.

IV - CONCLUSION

Il semble que le fluorure de cadmium semi-conducteur puisse se prêter à un grand nombre d'études par résonance magnétique. Ces études peuvent intéresser à la fois le physicien du solide et le résonateur. Nous nous sommes efforcés dans ce travail de garder constamment présents à l'esprit les deux points de vue :

L'étude de la susceptibilité électronique à haute température a permis de connaître le nombre absolu d'électrons introduit par le processus de conversion. D'autre part, les variations de cette susceptibilité en fonction de la température indiquent que les électrons forment un système non dégénéré. Ce résultat confirme le modèle d'électrons localisés sur les impuretés, pouvant se déplacer à basse température par un processus de "hopping".

Par l'examen de la largeur de raie électronique aux températures de l'hélium liquide, nous avons donné un ordre de grandeur de l'interaction hyperfine scalaire entre les électrons et les fluor proches des impuretés ($A_o \sim 1{,}5.10^8$ Hz), ainsi qu'un temps de corrélation "moyen" ($\tilde{\tau} \sim 3.10^{-10}$s) du mouvement des électrons à basse température.

Les mesures de polarisation dynamique effectuées sur les fluor et les cadmium dans les échantillons fortement dopés démontrent que la relaxation nucléaire provient en grande partie de la modulation de l'interaction scalaire électrons-noyaux. Pour les échantillons moins dopés, l'expérience ne permet pas de conclure, mais une estimation théorique effectuée en III.3 conduit à penser que la relaxation d'origine scalaire l'emporte encore sur celle d'origine dipolaire.

Nous avons effectué, dans un champ de 3 kG, une étude expérimentale détaillée de la relaxation nucléaire des ^{19}F en fonction de la température, pour différentes concentrations en impuretés. La loi de variation en fonction du champ magnétique est également esquissée. Le comportement de T_1 en fonction de la température pour $T > 50$ K confirme l'existence de deux niveaux d'énergie, distants de 190 ± 10 cm^{-1}. L'existence et la séparation de ces deux niveaux avaient également été mises en évidence par absorption optique. Pour $T < 50$ K, la théorie développée dans ce travail (III.3 et III.4), basée sur la modulation par le hopping de l'interaction scalaire électrons-noyaux, prévoit pour les fluor une loi de variation de T_1^{-1} en $N^{4/3}(T/H)^2$. Si l'expérience confirme les variations de T_1 en fonction de N et H, la dépendance expérimentale en température,

pour des raisons encore mal comprises, est nettement plus faible : pour H ∿ 3 kG, on trouve en fait $T_1 \propto T^{-1/2}$. Pour les cadmium, la théorie prévoit que T_1 est pratiquement indépendant de T et de H . Les mesures effectuées à 3 kG confirment que T_1 dépend très peu de la température. Nous n'avons pas mesuré le temps de relaxation des cadmium dans un champ différent de 3 kG. Il serait possible d'observer le signal naturel des cadmium en haut champ (H ∿ 25 kG) et à basse température (T < 1 K) sur un gros échantillon, afin de vérifier l'indépendance de T_1 vis à vis du champ. Pour les fluor également, il serait souhaitable de compléter nos quelques mesures effectuées en haut champ et à basse température ; dans ces conditions en effet, les complications théoriques dues au calcul de la barrière de diffusion s'éliminent, et l'expérience constituerait un test plus sévère des hypothèses du hopping proprement dites.

Quelles qu'en soient les raisons profondes, nous avons déjà souligné l'intérêt d'avoir à sa disposition un système de spins nucléaires dont le temps de relaxation reste court lorsque $k\omega_e/2kT >> 1$. Cette situation se rencontre également dans les métaux, mais le fluorure de cadmium semi-conducteur pose moins de problèmes techniques, en raison notamment de sa grande résistivité électrique à basse température.

La mesure du déplacement de la fréquence de résonance électronique, dû principalement à l'interaction scalaire électron-fluor, permet d'en déduire la fonction de Bloch du bas de bande de conduction sur un site de fluor :

$$|u_{o,o}(F)|^2 = 350 \pm 25$$

en bon accord avec la théorie de Gourary et Adrian, relative à la fonction d'onde fondamentale des centres F.

L'ordre de grandeur du déplacement de Knight (0,4 Gauss) observé à 1,3 K dans l'échantillon dopé à 1 % peut s'interpréter de deux façons différentes :

1) Si on suppose que le rayon de Bohr est égal à 5 Å , il faut admettre que toutes les impuretés ont la même probabilité x (égale au taux de conversion) d'être occupées par un électron. Cette interprétation n'est pas très compatible avec le modèle des électrons localisés, mais semble se dégager également de l'étude des fluor anormaux (II.7).

2) Si on suppose au contraire que la probabilité d'occupation d'une impureté par un électron est égale à 1 pour les impuretés dont l'énergie est inférieure à

l'énergie de Fermi, et 0 pour les autres (la position du niveau de Fermi est alors telle qu'au total Nx impuretés soient occupées), on obtient un ordre de grandeur raisonnable du déplacement de Knight en supposant un rayon de Bohr de 14 Å .

La résonance magnétique seule ne permet pas de trancher entre les deux interprétations. Il nous semble cependant qu'avec un rayon de Bohr aussi grand que 14 Å , on devrait pouvoir observer dans certains cas un état métallique, ce qui ne s'est jamais produit à notre connaissance.

Nous avons montré dans ce travail que la relaxation électronique à 1,3 °K dans l'échantillon dopé à 0,03 % était due essentiellement à la modulation de l'interaction scalaire entre les électrons et les spins nucléaires proches des impuretés. Nous avons donné un ordre de grandeur des contributions à la relaxation électronique des différentes espèces de spins (fluor anormaux, fluor normaux, cadmium anormaux, cadmium semi-anormaux). L'ensemble des résultats expérimentaux est compatible avec le modèle proposé. Nous en avons déduit une estimation du rapport des fonctions de Bloch $\left|\frac{u_{o,o}(F)}{u_{o,o}(Cd)}\right|^2 \sim 0,18$ sensiblement égal au rapport 9/48 des numéros atomiques respectivement de fluor et de cadmium. Cette détermination est cependant très indirecte et la valeur de $|u_{o,o}(Cd)|^2$ ainsi déduite doit être considérée avec une certaine prudence.

Une étude expérimentale complète de la relaxation électronique reste à faire. La brièveté du temps de relaxation et la grande largeur de la raie électronique à basse température ne facilitent pas la tâche de l'expérimentateur. En outre, comme il en a été discuté dans ce travail le temps de relaxation électronique, dans certaines conditions, dépendra de la méthode employée pour le mesurer.

Enfin, il serait fructueux d'observer des raies ENDOR à basse température, sur des échantillons faiblement dopés. La comparaison des résultats de l'ENDOR avec ceux obtenus dans ce travail, sur le déplacement électronique dans les échantillons fortement dopés, permettrait de se faire une idée assez précise de la structure électronique du centre donneur.

APPENDICE A

1) Equation du signal d'absorption dans les nouveaux axes :

Soient ω' et y les coordonnées d'un point M du signal d'absorption dans les anciens axes, et X et Y les coordonnées du même point dans les nouveaux axes. De :

$$\vec{OM} = \omega'\vec{u}_1 + y\vec{u}_2 = X\vec{U}_1 + Y\vec{U}_2 \quad ,$$

on tire :

$$X = \omega' + \quad y = \omega$$

$$Y = \quad y \quad = F_e(\omega)$$

L'équation cartésienne du signal d'absorption dans les nouveaux axes est donc :

$$Y = F_e(X) \quad .$$

2) Forme du signal obtenu au lock-in :

Si la période de modulation du champ était plus longue que le temps de polarisation nucléaire, le signal obtenu au lock-in serait proportionnel à la dérivée du signal d'absorption (figures 14 et 15, courbe b). En pratique, au contraire, la période de modulation est très inférieure au temps de polarisation. On obtient alors la courbe c des figures 14 et 15. La polarisation nucléaire ne peut pas suivre les variations rapides dues à la modulation du champ. Le signal en tout point de la courbe c est proportionnel à la dérivée de la courbe sans effet Overhauser (courbe a), au point de cette dernière ayant la même ordonnée. Il en découle immédiatement que la courbe c a deux pics dont l'amplitude est égale à ceux de la courbe a. La distance entre les deux pics est la même que pour la courbe a. En ces deux points en effet, le signal d'absorption est le même, donc la saturation électronique est la même, donc le déplacement électronique est le même.

Les courbes des figures 14 et 15 sont des courbes théoriques obtenues à partir d'une forme de raie gaussienne $F_e(\omega) \propto \exp(-\omega^2)$. Les vraies courbes expérimentales sont représentées figure 19 pour différentes puissances hyperfréquence. La courbe C de la figure 19 a été obtenue avec la puissance maximale. Dans ces conditions, les deux pics ne sont plus d'amplitude égale. L'explication de ce phénomène est schématisée sur la figure 14 : l'inclinaison de l'axe des y est telle que la courbe 2 présente deux points à tangente verticale, C et E. La partie CE de la courbe est inaccessible expérimentalement, car elle correspond à une situation instable : une petite variation de champ magnétique se traduit par une variation de l'augmentation Overhauser créant une variation du déplacement qui s'ajoute à la variation du champ. En faisant croître lentement le champ magnétique, on passe donc "brutalement" (ou du moins avec le temps de polarisation nucléaire) de C en D , ce qui se traduit par une discontinuité GH dans le signal au lock-in. En fait, la discontinuité est atténuée par la modulation du champ (courbe en pointillés). Cependant les deux pics expérimentaux ne sont plus d'amplitude égale (figure 19, courbe C).

De même, en faisant décroître lentement le champ magnétique, passerait-on brutalement de E en F . Le signal obtenu a donc une forme différente suivant le sens de balayage du champ magnétique, ce qui a été vérifié expérimentalement.

3) Reconstruction de la dérivée de $F_e(\omega)$ à partir de la courbe expérimentale :

On remarque (figure 16) que les signaux obtenus en A et A' , égaux en module et de signe opposé, sont égaux à ceux qu'on obtiendrait respectivement en B et B' , et que

$$AA' = BB' = 2HB = 2HB' \quad .$$

Par rapport à une origine arbitraire O, on obtient donc un point de la dérivée de la courbe sans effet Overhauser en portant en ordonnée y et en abscisse la demi-différence algébrique des abscisses des points de la courbe expérimentale correspondants ayant pour ordonnée respectivement y et -y . La construction est indiquée figure 16. On a :

$$OM_1 = \frac{1}{2} P_1 P_1'$$

$$OM_2 = \frac{1}{2} P_2 P_2' \qquad \text{etc...}$$

APPENDICE B

La puissance hyperfréquence P_o dissipée dans la cavité est mesurée par comparaison avec la puissance dissipée dans une résistance située au voisinage de la cavité. Dans une première expérience on mesure le débit d de l'hélium pompé, lorsque l'hyperfréquence est envoyée dans la cavité, la tension aux bornes de la résistance étant nulle. Puis on coupe l'hyperfréquence et on établit aux bornes de la résistance R une tension U telle que le débit de l'hélium soit à nouveau égal à d . On en déduit :

$$P_o = U^2/R$$

Dans les conditions de l'expérience du paragraphe II.9, on trouve $P_o = 0{,}24$ Watt.

La puissance dissipée dans la cavité, exprimée en watt, est reliée au champ quadratique moyen $\langle H_1^2 \rangle$ dans tout le volume de la cavité et au coefficient de surtension $Q = \sqrt{3}\,\frac{\Delta\nu}{\nu} = 1500$ ($\Delta\nu$ est la largeur à mi hauteur de la résonance de la cavité) par la relation :

$$\langle H_1^2 \rangle = 4.10^{-3}\, P_o Q \quad , \qquad [54]$$

pour une cavité rectangulaire TE 102 .

L'échantillon étant placé dans une région de champ maximum, le champ H_1 tournant, vu par l'échantillon, est égal à :

$$H_1 = \frac{1}{2}\left[4.10^{-3} \times 0{,}24 \times 1{,}5.10^{3}\right]^{1/2} = 0{,}6 \text{ gauss} \quad .$$

APPENDICE C

En tout point, l'évolution de la polarisation nucléaire $p(r,t)$ vers sa valeur d'équilibre thermique p_o obéit à l'équation :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D\,\nabla^2 p - \sum_j \frac{1}{T_1^j(r - R_j)}\,(p - p_o) \qquad (1)$$

où $\frac{1}{T_1^j(r - R_j)}$ est la contribution à la relaxation directe du centre relaxant j, repéré par sa position R_j et $D\,\nabla^2 p$ le terme de diffusion de spin.

Le calcul de la relaxation globale, c'est-à-dire de l'évolution dans le temps de $\int_{volume} p(r)\,dv$ peut être fait de plusieurs façons. Une façon classique [29] est de commencer par résoudre l'équation (1) en régime permanent $(\frac{\partial}{\partial t} = 0)$ en supposant un seul centre relaxant à l'origine des coordonnées :

$$D\,\Delta p - \frac{1}{T_1(r)}\,(p - p_o) = 0$$

Les conditions aux limites étant $p(r = 0) = p_o$ et $p(r \to \infty) = 0$.

Dans le cas d'une relaxation d'origine dipolaire $\frac{1}{T_1(r)} = Cr^{-6}$ où C est une constante, la solution générale de (2) est une combinaison de fonctions de Bessel ; on peut montrer que la forme asymptotique de la solution de (2) qui satisfait aux conditions aux limites s'écrit :

$$p = p_o\, b/r \quad ,$$

où b est une longueur caractéristique égale à $0{,}68\,(\frac{C}{D})^{1/4}$.

Ensuite, en additionnant l'influence de toutes les impuretés on peut calculer la vitesse de relaxation globale :

$$1/T_1 = 4\pi N\, b\, \Delta \quad ,$$

à condition que $b \ll R_o = (3/4\,\pi N)^{1/3}$.

Ce calcul fait appel uniquement à la forme asymptotique de la solution de (2), et non au détail de la dépendance en r de $1/T_1(r)$.

Il est donc valable également dans le cas d'une relaxation d'origine scalaire: $1/T_1(r) = E \exp(-4r/a^*)$, sous réserve que la solution de :

$$D \Delta p - E \exp(-4r/a^*) (p-p_o) = 0 \qquad (3)$$

satisfaisant aux conditions aux limites :

$$p(r=o) \sim p_o$$

$$p(r\to\infty) = 0 \quad ,$$

ait aussi la forme asymptotique $p=p_o\, b/r$.

Nous allons démontrer maintenant qu'il en est ainsi, et nous calculerons b en fonction des paramètres du problème D, E et a^* . Posons $\lambda = 4/a^*, E/D=k_1^2$, et effectuons les changements de variable :

$$p-p_o = y/r \quad \text{et} \quad \exp(-\lambda r) = x$$

l'équation devient :

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{dy}{dx} - \frac{k_1^2}{\lambda^2}\frac{y}{x} = 0 \quad . \qquad (4)$$

La solution générale de (4) est une combinaison linéaire de fonctions de Bessel :

$$y = C_1\, I_o\left(\frac{2k_1}{\lambda} x^{1/2}\right) + C_2\, K_o\left(\frac{2k_1}{\lambda} x^{1/2}\right) \quad ,$$

où I_o et K_o sont les fonctions de Bessel modifiées.

Nous allons maintenant déterminer C_1 et C_2 pour que $y(x)$ satisfasse aux conditions aux limites.

1) <u>$r \to \infty$</u>

$$x = e^{-\lambda r} \to 0$$

$$I_o\left(\frac{2k_1}{\lambda} x^{1/2}\right) = \frac{1}{\Gamma(1)} + \frac{k_1^2\, x}{\lambda^2 \Gamma(2)} + \frac{k_1^4\, x^2}{2\lambda^4 \Gamma(3)} + \ldots.$$

$$K_o\left(\frac{2k_1}{\lambda}\, x^{1/2}\right) = - I_o\left(\frac{2k_1}{\lambda}\, x^{1/2}\right) \mathrm{Log}\left(\frac{k_1}{\lambda}\, x^{1/2}\right) + 1-\gamma + \frac{k_1^2}{\lambda^2}(3-\gamma)x + \ldots$$

où Γ est la fonction factorielle et γ la constante d'Euler = 0,577 ;
la forme asymptotique de y est donc :

$$y = - \frac{C_2}{2} \mathrm{Log}x + C_1 + C_2\left(1-\gamma-\mathrm{Log}\,\frac{k_1}{\lambda}\right) - C_2\,\frac{k_1^2}{2\lambda^2}\, x\, \mathrm{Log}x + \ldots.$$

On veut que $p \to 0$ donc que :

$$y = r(p-p_o) \sim - rp_o = \frac{1}{\lambda}\, p_o\, \mathrm{Log}x \quad .$$

Il faut donc que : $C_2 = - 2\,\frac{p_o}{\lambda}$.

2) <u>$r \to 0$</u>

Posons $\lambda r = \varepsilon$.

On a : $x = 1-\varepsilon + \ldots$ termes d'ordre supérieur en ε ....
Faisons un développement de I_o et K_o au voisinage de $x = 1$, limité au 1er ordre en ε :

$$I_o\left[\frac{2k_1}{\lambda}(1-\varepsilon)^{1/2}\right] = I_o(2k_1/\lambda) - \varepsilon\,\frac{k_1}{\lambda}\left[\frac{d}{dz}\, I_o(z)\right]_{z=\frac{2k_1}{\lambda}} + \ldots.$$

$$I_o\left[\frac{2k_1}{\lambda}(1-\varepsilon)^{1/2}\right] = K_o(2k_1/\lambda) - \varepsilon\,\frac{k_1}{\lambda}\left[\frac{d}{dz}\, K_o(z)\right]_{z=\frac{2k_1}{\lambda}} + \ldots. \quad .$$

en utilisant :

$$\frac{d}{dz}\, I_o(z) = I_1(z)$$

$$\frac{d}{dz}\, K_o(z) = - K_1(z) \quad ,$$

il vient :

$$y = C_1\, I_o(2k_1/\lambda) + C_2\, K_o(2k_1/\lambda) - \frac{\varepsilon k_1}{\lambda}\left[C_1\, I_1(2k_1/\lambda) - C_2\, K_1(2k_1/\lambda)\right] + \ldots..$$

Pour que $p-p_o$ reste fini quand $r \to 0$, il faut que y soit au moins du 1er ordre en $\varepsilon = r/\lambda$ donc :

$$C_1\, I_o(2k_1/\lambda) + C_2\, K_o(2k_1/\lambda) = 0$$

et

$$p-p_o = - \frac{2k_1 p_o}{\lambda}\left[K_1 + \frac{k_o}{I_o}\, I_1\right] \quad ,$$

où l'argument des fonctions de Bessel est $2k_1/\lambda$. Nous allons faire l'hypothèse que $2k_1/\lambda >> 1$.

$$I_o \sim I_1 \sim (4\pi k_1/\lambda)^{-1/2} \exp(2k_1/\lambda)$$

On a alors :

$$K_o \sim K_1 \sim (\pi k_1/4\lambda)^{1/2} \exp(-2k_1/\lambda) \quad ,$$

et $p-p_o$ est un infiniment petit d'ordre :

$$-\frac{4k_1}{\lambda} p_o (\pi\lambda/4k_1)^{1/2} \exp(-2k_1/\lambda) \quad ,$$

ce qui est conforme à la $2^{ème}$ condition ($p \to p_o$). Toujours dans l'hypothèse $2k_1/\lambda >> 1$, C_1 est un infiniment petit :

$$C_1 \sim \frac{4\pi p_o}{\lambda} \exp(-4k_1/\lambda) \quad ,$$

et peut être négligé devant C_2 . Revenant à la forme asymptotique de y pour $r \to \infty$ on peut alors écrire

$$p = p_o \frac{b}{r}$$

où

$$b = \frac{2}{\lambda}\left[\text{Log}(k_1/\lambda) + \lambda - 1\right]$$

on en tire donc :

$$b = \frac{a^*}{2} \text{Log}\left[\frac{a^*}{6,1} (E/D)^{1/2}\right]$$

ou encore

$$\boxed{b \simeq \frac{a^*}{4} \text{Log} \frac{a^{*2} E}{37\ D}} \qquad (5)$$

3) Discussion

Pour calculer l'expression (5) nous avons dû supposer : $2k_1/\lambda >> 1$, soit $\frac{a^*}{6,1} \left(\frac{E}{D}\right)^{1/2} >> 1$.

Par contre, pour mener le calcul de la relaxation globale à son terme et obtenir :

$$\frac{1}{T_1} = 4\pi N b D \quad ,$$

il faut supposer : $b << R$.

Ces conditions ne sont nullement contradictoires pour peu que $a^* \ll R$; en effet, même pour $2k_1/\lambda$ très grand, $b = \frac{a^*}{2}\left[\mathrm{Log}(k_1/\lambda) + \lambda - 1\right]$ est de l'ordre de a^* , à cause de sa dépendance logarithmique en k_1/λ .

APPENDICE D

Considérons deux yttrium séparés par une distance R . S'ils étaient seuls, ils représenteraient, par rapport au réseau normal de CdF_2, deux "puits de potentiel" coulombiens équivalents. Mais il y a dans le cristal d'autres yttriums, et des fluor interstitiels.

Les fluor interstitiels représentent par rapport au réseau une charge -e qui créent un potentiel répulsif pour les électrons.

Les yttriums se divisent en deux 1) ceux qui ont capturé un électron, et qui à grande distance sont équivalents à un Cd^{++} . Nous les appellerons des yttrium non compensés 2) ceux qui n'ont pas capturé d'électron et qui représentent une charge +e par rapport au réseau, que nous appellerons yttrium compensés.

Pour respecter la neutralité électrique, il y a un nombre égal NK par cm^3 de fluor interstitiels et d'yttrium compensés. N est la densité totale d'yttrium et K le coefficient de compensation.

Un fluor interstitiel situé à des distances respectives r_1 et r_2 des deux yttrium de la paire crée au ler ordre une différence d'énergie entre les deux puits

$$\Delta = \frac{e^2}{K_o}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) \quad .$$

K_o est la constante diélectrique statique.

Dans les mêmes conditions un yttrium compensé crée une différence d'énergie :

$$\Delta = -\frac{e^2}{K_o}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) \quad .$$

Et à suffisamment grande distance un yttrium non compensé ne crée pas de différence d'énergie au ler ordre.

Le but de cet appendice est de calculer la fonction de répartition $g(\Delta)$: $g(\Delta)d\Delta$ est la probabilité que la différence d'énergie de la paire soit comprise entre Δ et $\Delta+d\Delta$. Dans la référence [32] on considère uniquement l'influence des donneurs compensés des compensateurs plus proches voisins de la paire. Nous pensons que cette approximation est incorrecte parce que ces interactions coulombiennes décroissent très lentement avec la distance. En outre, nous nous intéressons à des paires dont la distance entre atomes R est quelque peu inférieure à la distance moyenne R_o entre donneurs. En fait, un grand nombre de charges ponctuelles situées à des distances r_1, r_2 très supérieures à R vont contribuer notablement à Δ . Aussi allons nous faire l'approximation du dipôle électrique et poser : $\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \sim \frac{R\cos\theta}{r^2}$, où r et θ sont les coordonnées polaires de la charge ponctuelle en question par rapport au centre de la paire.

Dans cette approximation la charge i crée une différence d'énergie Δ_i sur la paire :

$$\Delta_i(r_i,\theta_i) = \varepsilon_i \frac{e^2 R}{K_o} \frac{\cos\theta_i}{r_i^2} \quad ,$$

où $\begin{cases} \varepsilon_i = +1 & \text{si la charge en question est un fluor interstitiel} \\ \varepsilon_i = -1 & \text{si la charge en question est un yttrium compensé.} \end{cases}$

En regroupant les charges deux par deux de signe opposé, la différence d'énergie totale Δ est égale à :

$$\sum_{j=1}^{NKV} \frac{e^2 R}{K_o}\left(\frac{\cos\theta_j}{r_j^2} - \frac{\cos\theta'_j}{r'^2_j}\right) = \sum_j \Delta_j \quad .$$

NKV est le nombre total de charges positives, ainsi que de charges négatives dans le volume V de l'échantillon chaque : Δ_j est donc une fonction de 6 variables, qui sont les coordonnées polaires $(r_j\theta_j\varphi_j r'_j\theta'_j\varphi'_j)$ de la charge positive et de la charge négative.

Supposons que les positions des charges sont indépendantes les unes des autres, et que la densité de probabilité de présence de chaque charge est uniforme. Ceci revient à supposer que 1) à la formation du cristal les différentes charges ne sont pas attirées ou repoussées entre elles pour former des "amas", ou une espèce de super-réseau ordonné 2) on peut trouver plusieurs impuretés au même point (volume exclu négligeable) 3) les charges peuvent occuper

n'importe quelle position dans l'espace, et non seulement les noeuds du réseau cristallin.

Dans ces conditions la probabilité pour que :

$$\Delta \leq \sum_j \Delta_j \leq \Delta+d\Delta \quad , \tag{1}$$

est :

$$\frac{1}{\upsilon} \int_{\mathscr{E}(\Delta,d\Delta)} d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_{NKV} \quad ,$$

où $\upsilon = V^{2NKV}$ est le volume total de l'espace des phases, $d\tau_j$ un élément de volume à 6 dimensions, et $\mathscr{E}(\Delta,d\Delta)$ la partie de l'espace des phases où la condition (1) est remplie.

On peut écrire également :

$$g(\Delta)d\Delta = \frac{d\Delta}{\upsilon} \int_{\upsilon} \delta\left[\Delta - \sum_j \Delta_j\right] d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_{NKV} \quad ,$$

soit, avec :

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{itx}\, dt \quad ,$$

$$g(\Delta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\Delta t}\, dt \, \frac{1}{V^{2NKV}} \int_{V^{2N}} e^{-i \frac{e^2 Rt}{K_o} \sum_{j=1}^{NKV} \left(\frac{\cos\theta_j}{r_j^2} - \frac{\cos\theta'_j}{r'^2_j}\right)} d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_{NKV}$$

Les variables étant indépendantes, on a :

$$g(\Delta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\Delta t}\, dt \left[\frac{1}{V^2} \int_{V^2} e^{-i \frac{e^2 Rt}{K_o}\left(\frac{\cos\theta}{r^2} - \frac{\cos\theta'}{r'^2}\right)} d\tau\right]^{NKV} .$$

L'intégrale sur V^2 est le produit de deux intégrales se déduisant l'une de l'autre en changeant θ en $\pi-\theta$, et :

$$g(\Delta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\Delta t}\, dt \left[\frac{1}{V} \int_{V} e^{-i \frac{e^2 Rt}{K_o} \frac{\cos\theta}{r^2}} dv\right]^{2NKV} ,$$

où dv est l'élément de volume de l'espace ordinaire.

Lorsque V tend vers l'infini, l'expression entre crochets, qui est le rapport de deux quantités divergentes, est indéterminée.

Pour lever l'indétermination, écrivons :

$$\frac{1}{V}\int_V e^{-i\frac{e^2Rt}{K_o}\frac{\cos\theta}{r^2}}\,dv = 1-\frac{1}{V}\int_V\left(1-e^{-i\frac{e^2Rt}{K_o}\frac{\cos\theta}{r^2}}\right)dv \quad .$$

Nous allons montrer plus tard que :

$$\lim_{V\to\infty}\int_V\left[1-e^{-i\frac{e^2Rt}{K_o}\frac{\cos\theta}{r^2}}\right]dv = \frac{\lambda}{2}\,|t|^{3/2} \quad , \qquad (2)$$

où λ est une constante.

Dans ces conditions, on a :

$$g(\Delta) = \lim_{V\to\infty}\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\Delta t}\,dt\left[1-\frac{\lambda|t|^{3/2}}{2V}\right]^{2NKV} \quad ,$$

d'où :

$$g(\Delta) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\Delta t - NK\lambda|t|^{3/2}}\,dt \quad . \qquad (3)$$

Pour justifier la formule (2), calculons maintenant :

$$\mathcal{I} = \int_{V\to\infty}\left[1-e^{-i\frac{e^2Rt}{K_o}\frac{\cos\theta}{r^2}}\right]2\pi\, r^2\,\sin\theta\,dr\,d\theta \quad .$$

Posons :

$$\frac{e^2Rt}{K_o}\cos\theta = \alpha$$

et

$$r^{-2} = x \quad .$$

L'intégrale sur r devient alors :

$$\frac{1}{2}\int_o^\infty \frac{1-e^{-i\alpha x}}{x^{5/2}}\,dx = \frac{\sqrt{2\pi}}{3}\,|\alpha|^{3/2} \quad ,$$

d'où $$\mathcal{F} = \frac{1}{3}(2\pi)^{3/2} \left(\frac{e^2 R}{K_o}\right)^{3/2} |t|^{3/2} \int_o^{\pi} |\cos\theta|^{3/2} \sin\theta \, d\theta \quad ,$$

soit $$\mathcal{F} = \frac{\lambda}{2} |t|^{3/2} \quad ,$$

avec $$\lambda = \frac{8}{15}(2\pi)^{3/2} \left(\frac{e^2 R}{K_o}\right)^{3/2} \quad .$$

On en déduit :

$$\boxed{g(\Delta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\Delta t - |\Delta^* t|^{3/2}} \, dt} \qquad (4)$$

avec $$\Delta^* = 2\pi \left(\frac{8}{15}\right)^{2/3} \frac{e^2 R}{K_o} (NK)^{2/3} \quad .$$

Evaluons Δ^* pour $R \sim 50$ Å , $NK \sim 10^{18}$ cm^{-3} , et $K_o \sim 8$. On trouve :

$$\Delta^* \sim 6{,}5 \; 10^{-14} \text{ erg} \sim 470 \text{ K} \quad .$$

La fonction $\Delta^* \, g(\Delta/\Delta^*)$ a été calculée numériquement et sa courbe représentative est tracée figure 34.

Remarquons que la tangente à l'origine de la courbe est horizontale :

$$\left[\frac{\partial}{\partial \Delta} g(R,\Delta)\right]_{\Delta=0} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} it e^{-|\Delta^* t|^{3/2}} \, dt = 0 \quad ,$$

et, pour $\Delta \ll \Delta^*$, on peut assimiler $g(R,\Delta)$ à sa valeur à l'origine :

$$g(R,0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-|\Delta^* t|^{3/2}} \, dt = \frac{2}{3\pi} \frac{\Gamma(2/3)}{\Delta^*} \quad ,$$

soit sensiblement $g(R,0) = \dfrac{0{,}287}{\Delta^*}$.

Limite de validité

La fonction (4) est une bonne approximation de la véritable fonction de répartition pour $\Delta < \Delta^*$. Dans le cas contraire ($\Delta > \Delta^*$), des termes où $r_1, r_2 \ll R$ doivent contribuer appréciablement à Δ , et notre approximation :

$$\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \sim \frac{R\cos\theta}{r^2}$$

est incorrecte.

Comme on s'intéresse surtout au comportement de $g(R,\Delta)$ pour $\Delta << \Delta^*$, il est licite d'utiliser la formule (4) pour calculer le temps de relaxation des fluor.

REFERENCES

[1] - J.D. KINGSLEY and J.S. PRENER - Phys. Rev. Letters 8, 315 (1962)

[2] - J.D. KINGSLEY and J.S. PRENER - Phys. Rev. 126, 458 (1962)

[3] - J.D. KINGSLEY - J. Chem. Phys. 38, 667 (1963)

[4] - P.F. WELLER - Inorg. Chem. 4, 1545 (1965)

[5] - P.F. WELLER - Inorg. Chem. 5, 736 (1966)

[6] - R.P. KHOSLA - Phys. Rev. 183, 695 (1969)

[7] - P. EISENBERGER and P.S. PERSHAN - Phys. Rev. 167, 292 (1968)

[8] - F. MOSER, D. MATZ and S. LYU - Phys. Rev. 182, 808 (1969)

[9] - P. EISENBERGER, P.S. PERSHAN and D.R. BOSOMWORTH - Phys. Rev. 188, 1197 (1969)

[10] - T.H. LEE and F. MOSER - Phys. Rev. B3, 374 (1971)

[11] - E. LOH - Phys. Rev. B3, 2075 (1971)

[12] - R.H. BORCHERTS, T. COLE and T. HORN - J. Chem. Phys. 49, 4880 (1968)

[13] - A. MILLER and E. ABRAHAMS - Phys. Rev. 120, 745 (1960)

[14] - N.F. MOTT - Phil. Mag. 17, 1259 (1968)

[15] - I.C. CHLIMAK et E.I. NIKOULIN - J.E.T.P. Letters 15, 30 (1972) (Edition russe)

[16] - P.A. WALLEY and A.K. JONSCHER - Thin Solid Films 1, 367 (1968)

[17] - J.M. ZIMAN - Principles of the theory of solids, the University Press, Cambridge (1965)

[18] - P.W. ANDERSON - Phys. Rev. 109, 1492 (1958)

[19] - N.F. MOTT and E.A. DAVIS - Phil. Mag. 17, 1269 (1968)

[20] - J. APPEL - Solid State Physics 21, 193 (1968)

[21] - M.G. ALDERSTEIN, P.S. PERSHAN and B.J. FELDMAN - Phys. Rev. B4, 3402 (1971)

[22] - D.C. STOCKBARGER - J. Opt. Soc. Am. 39, 731 (1949)

[23] - H. GUGGENHEIM - J. Appl. Phys. 34, 2482 (1963)

[24] - S.R.P. SMITH and T. COLE - J. Chem. Phys. 52, 1286 (1970)

[25] - A. ABRAGAM - The principles of nuclear magnetism, ch. VIII, the Clarendon press, Oxford (1961)

[26] - P. EISENBERGER and M.G. ALDERSTEIN - Phys. Rev. B1, 1787 (1970)

[27] - W. KOHN - Solid State Physics 5 (1957)

[28] - I.M. LIFSCHITZ - Adv. Phys. 13, 483 (1964)

[29] - P.G. DE GENNE - J. Phys. Chem. Sol. 7, 345 (1958)

[30] - W.E. BLUMBERG - Phys. Rev. 119, 79 (1960)

[31] - T.H. LEE and F. MOSER - Phys. Rev. B3, 347 (1971)

[32] - D. JEROME - Thèse, Faculté d'Orsay, France (1965)

[33] - A. ABRAGAM - The principles of nuclear magnetism, ch. V, the Clarendon press, Oxford (1961)

[34] - Y. ROINEL et J.M. WINTER - Journal de Physique (France) 31, 351 (1970)

[35] - I.G. AUSTIN and N.F. MOTT - Adv. Phys. 18, 41 (1970)

[36] - A. BOSMAN and H.G. VAN DAAL - Adv. Phys. 19, 1 (1970)

[37] - Y.T. TAN and D. KRAMP - J. Chem. Phys. 53, 3691 (1970)

[38] - B.J. FELDMAN and P.S. PERSHAN (communication privée)

[39] - T.C. ENSIGN and N.E. BYER - Phys. Rev. B6, 3227 (1972)

[40] - V.J. ABRUSCATO, E. BANKS and B.R. Mc. GARVEY - J. Chem. Phys. 49, 903 (1968)

[41] - E. BANKS and R.W. SCHWARTZ - J. Chem. Phys. 51, 1956 (1969)

[42] - E. CHICKLIS and L. ESTEROWITZ - Phys. Rev. Letters 21, 1149 (14 oct. 1968)

[43] - M.P. O'HORO and W.B. WHITE - Phys. Rev. B7, 3748 (1973)

[44] - J.J. SPOKAS - Rev. Sc. Instr. 36, 1436 (1965)

[45] - D.C. LOOK and D.R. LOCKER - Phys. Rev. Letters 20, 987 (1968)

[46] - M. GOLDMAN - Spin temperature and nuclear magnetic resonance in solids, the Clarendon press, Oxford (1970)

[47] - A. ABRAGAM - The principles of nuclear magnetism, ch. III, the Clarendon press, Oxford (1961)

[48] - N.F. MOTT - Phil. Mag. 17, 1259 (1968)

[49] - J.M. LUTTINGER and W. KOHN - Phys. Nev. 97, 869 (1955)

[50] - C.K. HEL and A.H. MITCHELL - Phys. Rev. 96, 1488 (1954)

[51] - D.E. O'REILLY - Phys. Rev. Letters 11, 545 (1964)

[52] - J. ZAK - Solid State Physics 27, 1 (1972)

[53] - F.J. DYSON - Phys. Rev. 98, 349 (1955)

[54] - C.P. POOLE - JR., Electron spin resonance, ch. 8, Interscience publisher, London-New York-Sidney (1967)

[55] - M. CHAPELLIER - Thèse, Faculté d'Orsay, France (à paraître)

[56] - B.S. GOURARY and F.J. ADRIAN - Solid State Physics 10, 127 (1960)

[57] - W.C. HOLTON and H. BLUM - Phys. Rev. 125, 89 (1962).

LEGENDE DES FIGURES

Fig. 1 - La cavité résonante et le porte-échantillon

Fig. 2 - Signal de résonance électronique à 300 K sur l' échantillon dopé à 0,03 %, non réduit en poudre

Fig. 3 - Signal de résonance électronique à 300 K sur l'échantillon dopé à 0,03 %, réduit en poudre

Fig. 4 - Rapport de la susceptibilité électronique du CdF_2 et du sulfate de cuivre, en unités arbitraires (échelles logarithmiques)

Fig. 5 - Temps de relaxation des ^{19}F en fonction de la température, pour différentes concentrations en dopant (échelles logarithmiques). Le champ magnétique est H_o = 3300 Gauss

Fig. 6 - Temps de relaxation des ^{19}F (en échelle logarithmique) en fonction de l'inverse de la température. Le champ magnétique est H_o = 3300 Gauss

Fig. 7 - Temps de relaxation des ^{19}F en fonction du champ magnétique, pour différentes températures et différentes concentrations (échelles logarithmiques)

Fig. 8 - Courbes de l'inverse de l'augmentation Overhauser des ^{19}F en fonction de l'inverse de la puissance hyperfréquence :
A gauche : échantillon dopé à 0,03 %
A droite : échantillon dopé à 1 %

Fig. 9 - Augmentation Overhauser en présence d'interactions scalaires et dipolaires. En abscisse : $\omega_n \tau$ en échelle logarithmique. En ordonnée : rapport σ_I / ρ_I . Les différentes courbes correspondent à différentes valeurs du rapport $\theta = \left(\frac{\alpha_{sc}}{\alpha_{dip}}\right)$

Fig. 10 - En haut : allure de la probabilité de présence électronique $|\psi(r)|^2$ autour d'un centre donneur ;
En bas : allure de la fonction de distribution $f(\omega)$ du déplacement nucléaire

Fig. 11 - En haut : puissance hyperfréquence en fonction du temps
En bas : fonction $f_\Omega(t)$

Fig. 12 - Détermination du déplacement nucléaire par la méthode de "Pseudo-modulation de champ". L'orientation du champ est telle que la largeur pic à pic du signal naturel est 5 Gauss

Fig. 13 - Détermination du déplacement nucléaire par la méthode de "Pseudo-modulation de champ". L'orientation du champ est telle que la largeur pic à pic du signal naturel est de 10 Gauss

Fig. 14 - La forme de raie d'absorption électronique en présence d'effet Overhauser, et le signal obtenu au lock-in, pour différentes puissance hyperfréquence :
A faible puissance hyperfréquence
C forte puissance hyperfréquence

Fig. 15 - Forme de raie d'absorption électronique en présence d'effet Overhauser, et le signal obtenu au lock-in :
B puissance hyperfréquence moyenne

Fig. 16 - Reconstruction de la dérivée du signal d'obsorption sans effet Overhauser, à partir du signal obtenu au lock-in

Fig. 17 - Dérivée du signal d'absorption reconstruite à partir du signal obtenu au lock-in, pour l'échantillon dopé à 0,03 %, et comparaison avec une gaussienne et une lorentzienne

Fig. 18 - Détermination du déplacement électronique :
en abscisse : augmentation Overhauser des ^{19}F
en ordonnée : fréquence de résonance des ^{19}F , lorsque le champ magnétique est établi au centre de la raie électronique

Fig. 19 - Signal de résonance électronique au lock-in, en présence d'effet Overhauser. Résultats expérimentaux pour l'échantillon dopé à 0,03 %
A : faible puissance hyperfréquence
B : puissance hyperfréquence moyenne
C : forte puissance hyperfréquence
Noter la saturation progressive du signal.

Fig. 20 - Retour à zéro du signal électronique après une saturation des fluor
1 : A la fréquence des fluor normaux
2 : A 400 kHz des fluor normaux.
La courbe 3 représente un agrandissement du début de la courbe 2.

Fig. 21 - Signal électronique lorsqu'on balaye la fréquence d'irradiation des fluor de 13 MHz à 14 MHz, pour différents niveaux de radiofréquence

Fig. 22 - Schéma du spectromètre de résonance nucléaire

Fig. 23 - Détermination de D_o (fluor normaux).
En haut : signal de résonance électronique en fonction du temps, après l'établissement de l'hyperfréquence. Les ordonnées sont calibrées en Gauss.
En bas : extrapolation à $t=0$ de la partie lente du signal électronique (échelles semi-logarithmiques).

Fig. 24 - Influence des fluor anormaux en fonction de la barrière de diffusion.
En abscisse : rapport de la barrière de diffusion b_o et du rayon de Bohr a^* .
En ordonnée : influence des fluor anormaux en % :
1 : sur le déplacement électronique
2 : sur la relaxation électronique

Fig. 25 - Signal de résonance nucléaire des ^{113}Cd augmenté par effet Overhauser. Fréquence d'observation : 3,15 MHz. La modulation de champ est de 1 Gauss.

Fig. 26 - Signal naturel des ^{19}F . Fréquence d'observation 3,15 MHz. La modulation de champ est de 2 Gauss. La sensibilité du lock-in est deux fois plus grande que figure 25.

Fig. 27 - Relaxation et polarisation des ^{113}Cd dans l'échantillon dopé à 0,03 % (T = 1,3 K et 4,2 K).

Fig. 28 - Détermination du temps de relaxation des ^{113}Cd dans l'échantillon dopé à 0,03 % , à 1,3 K et 4,2 K (échelles semi-logarithmiques). Noter le départ non exponentiel des courbes.

Fig. 29 - En haut : signal de résonance des ^{113}Cd augmenté par effet Overhauser, les fluor ayant pu polariser librement.
En bas : même signal, lorsqu'on sature les fluor normaux.

Fig. 30 - En haut à gauche : hauteur d'un pic de la dérivée du signal d'absorption des fluor dans les mêmes conditions que figure 31.
En haut à droite : même signal, sensibilité multipliée par 10, ligne de base décalée.
En bas : reconstruction du signal à partir de deux signaux asymétriques identiques.

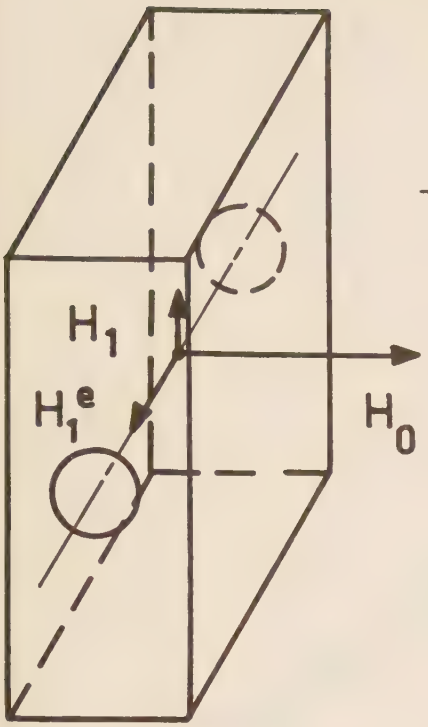
Fig. 31 - A gauche : signal de résonance électronique à forte puissance hyperfréquence.
A droite : signal électronique lorsqu'on balaye la fréquence d'irradiation des cadmium de 2,8 MHz à 3,5 MHz (la sensibilité est multipliée par 3,16).

Fig. 32 - Barrière de diffusion en fonction de Δ/kT
Courbe 1 : lorsque b_o est déterminée par les interactions scalaires
Courbe 2 : lorsque b_o est déterminée par les interactions dipolaires

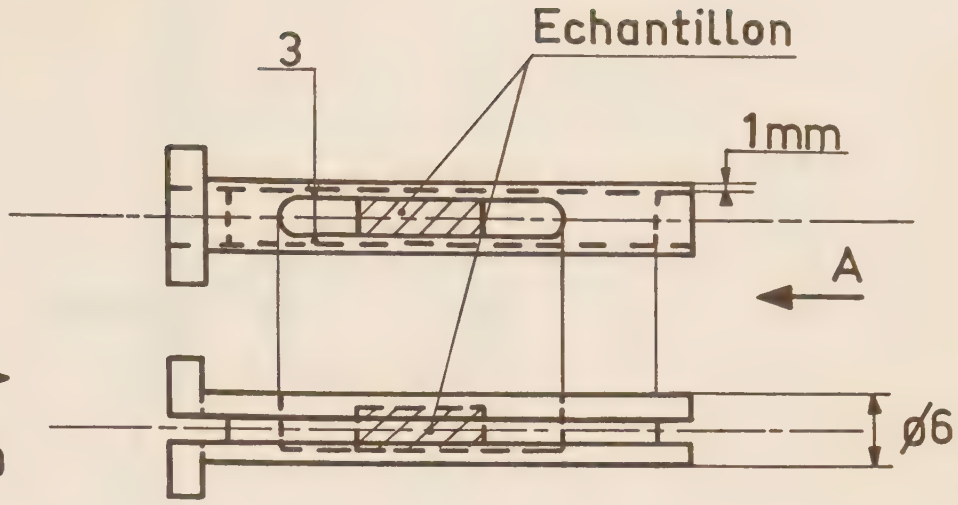
Fig. 33 - Fonction $\ell(b_o/a^*)$.

Fig. 34 - Fonction de distribution de l'énergie de saut :
En abscisse : Δ/Δ^*
En ordonnée : $\Delta^* g(\Delta/\Delta^*)$.

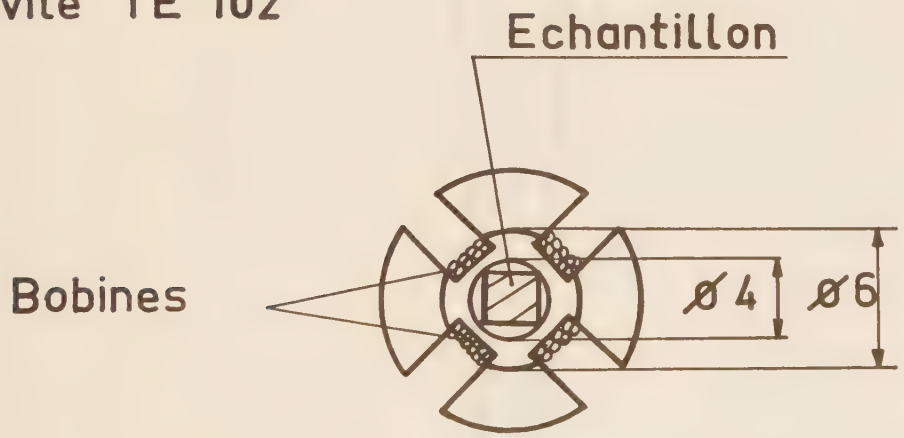
Fig. 35 - Influence du coefficient de compensation sur le temps de relaxation des fluor à basse température. Nous avons choisi arbitrairement :
$f(K) = [K^{2/3}/(1-K) + K^{-1/3}]^{-1}$.



Cavité TE 102



Porte échantillon simple



Porte échantillon à bobines croisées

Vue A

FIG. 1

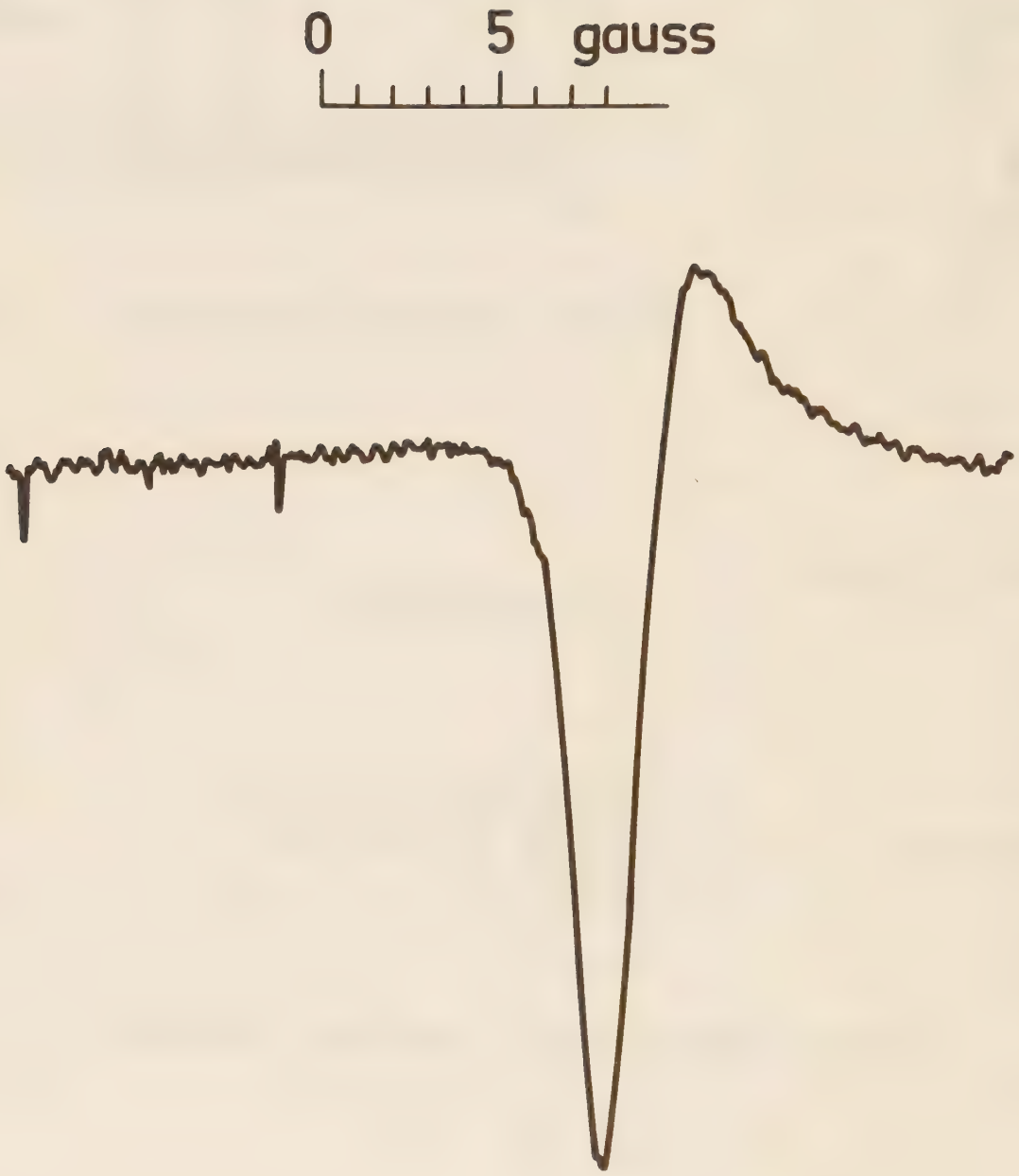


FIG. 2

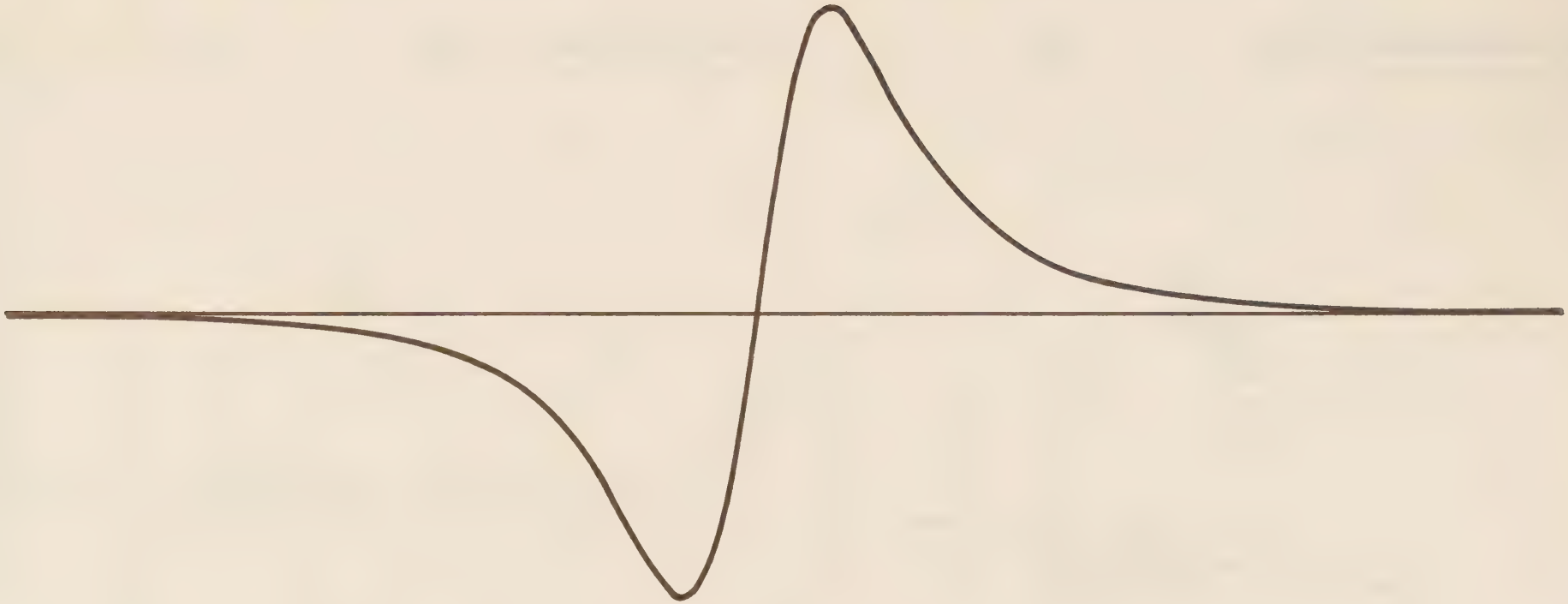
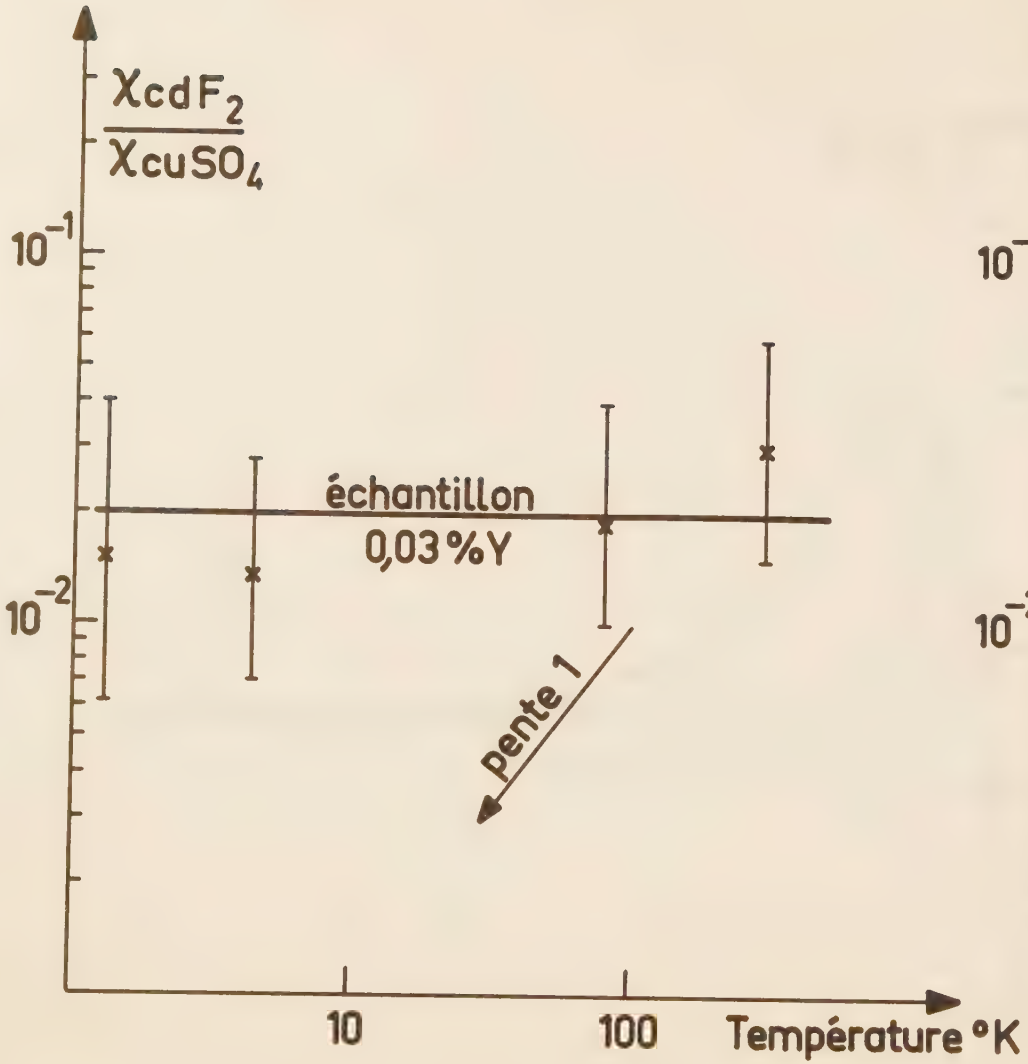


FIG. 3


$\frac{\chi cdF_2}{\chi cuSO_4}$
10^{-1}
10^{-2}
échantillon
0,03 %Y
pente 1
10
100
Température °K

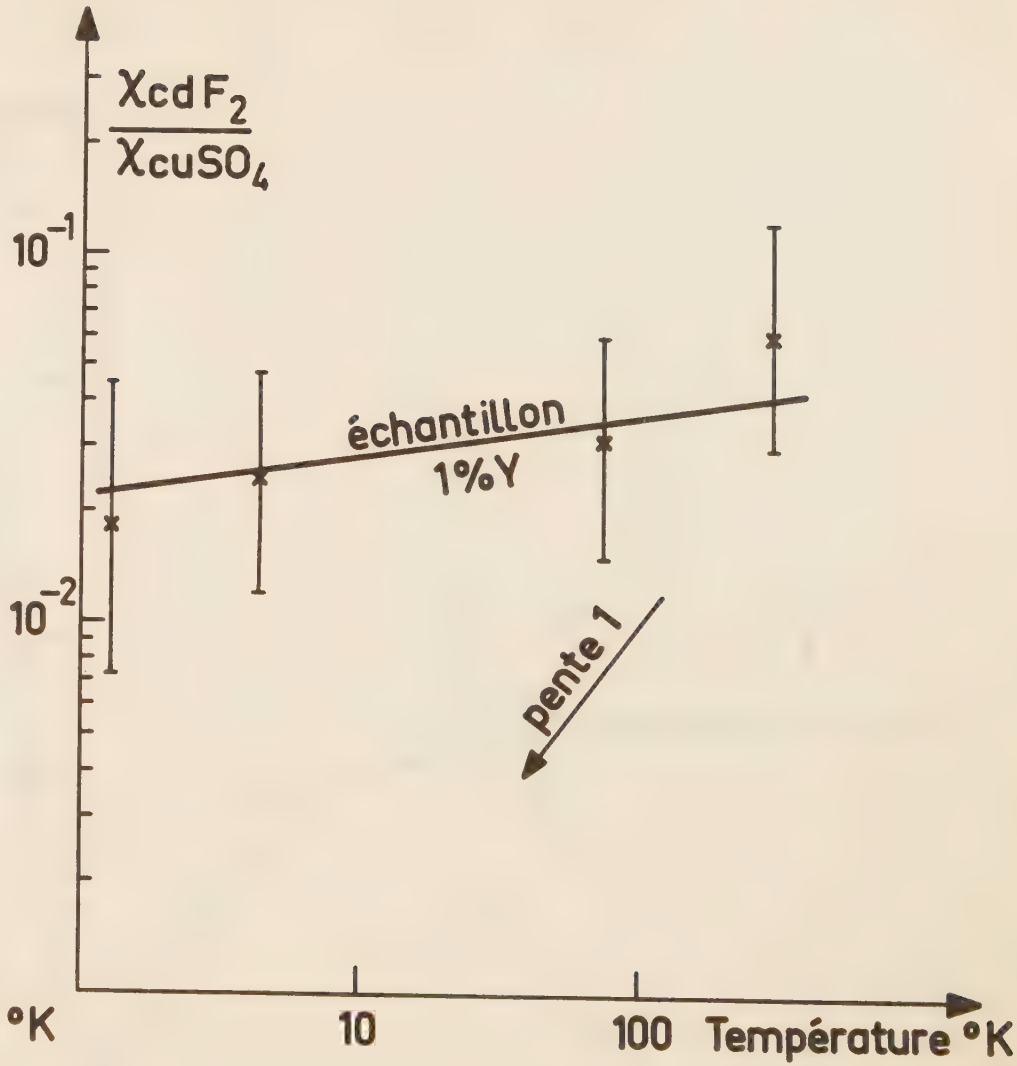

$\frac{\chi cdF_2}{\chi cuSO_4}$
10^{-1}
10^{-2}
échantillon
1%Y
pente 1
10
100
Température °K

FIG.4

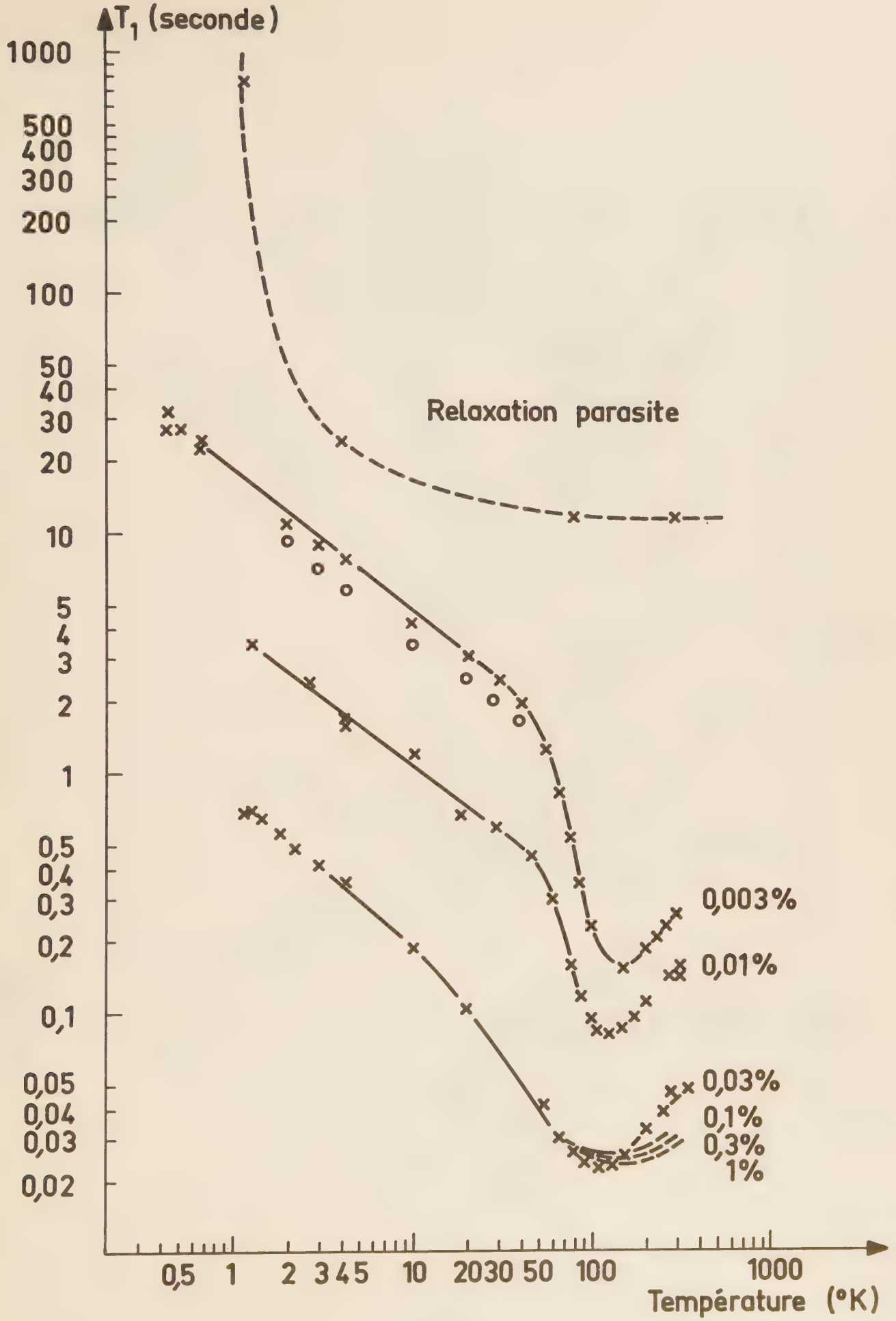

T1 (seconde)
1000
500
400
300
200
100
50
40
30
20
10
5
4
3
2
1
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,05
0,04
0,03
0,02
Relaxation parasite
0,003%
0,01%
0,03%
0,1%
0,3%
1%
0,5
1
2
3
4
5
10
20
30
50
100
1000
Température (°K)

FIG.5

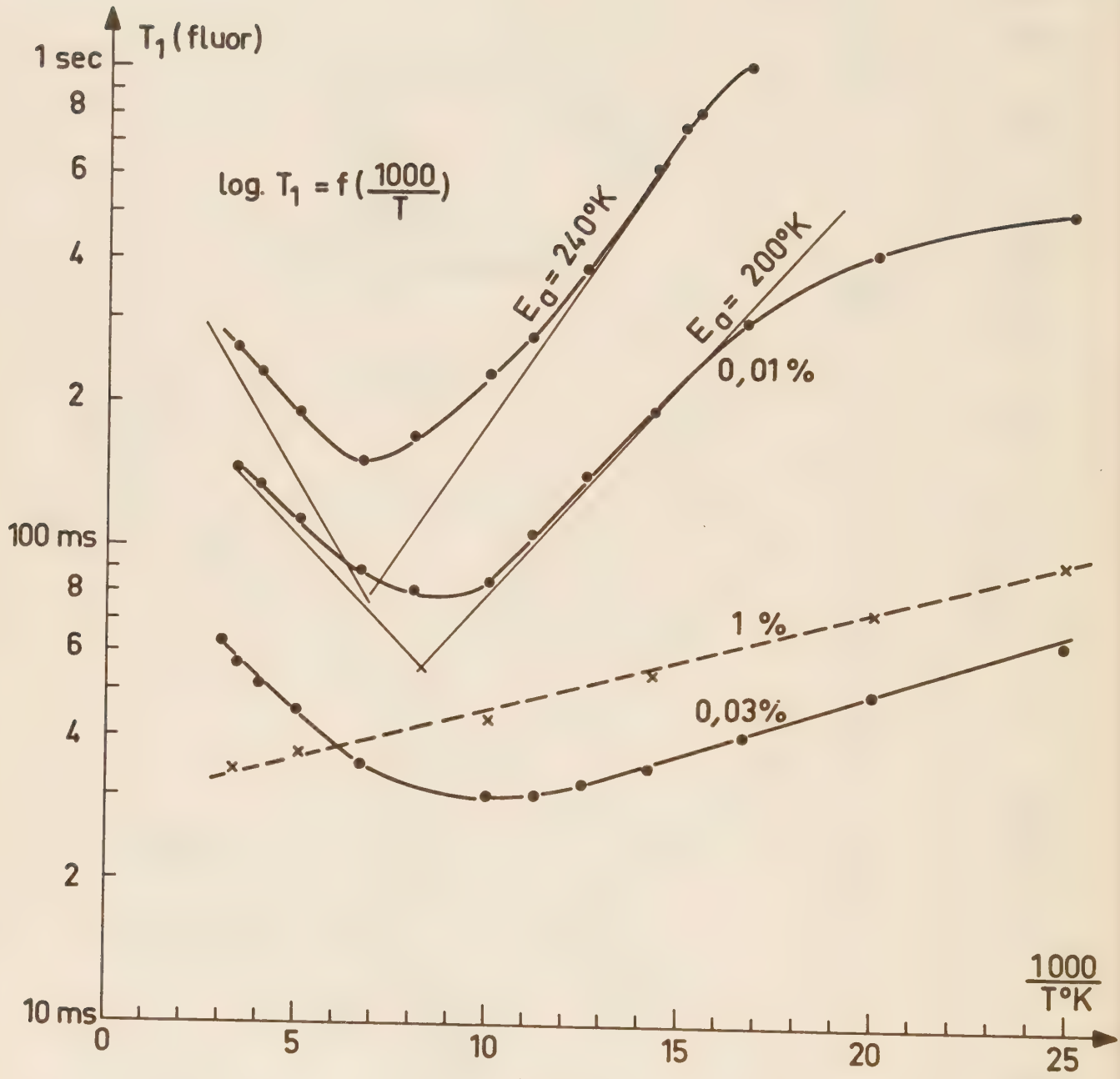

T1 (fluor)
1 sec
8
6
4
2
100 ms
8
6
4
2
10 ms
log. T1 = f (1000/T)
Ea = 240°K
Ea = 200°K
0,01 %
1 %
0,03%
1000/T°K
0
5
10
15
20
25

FIG. 6

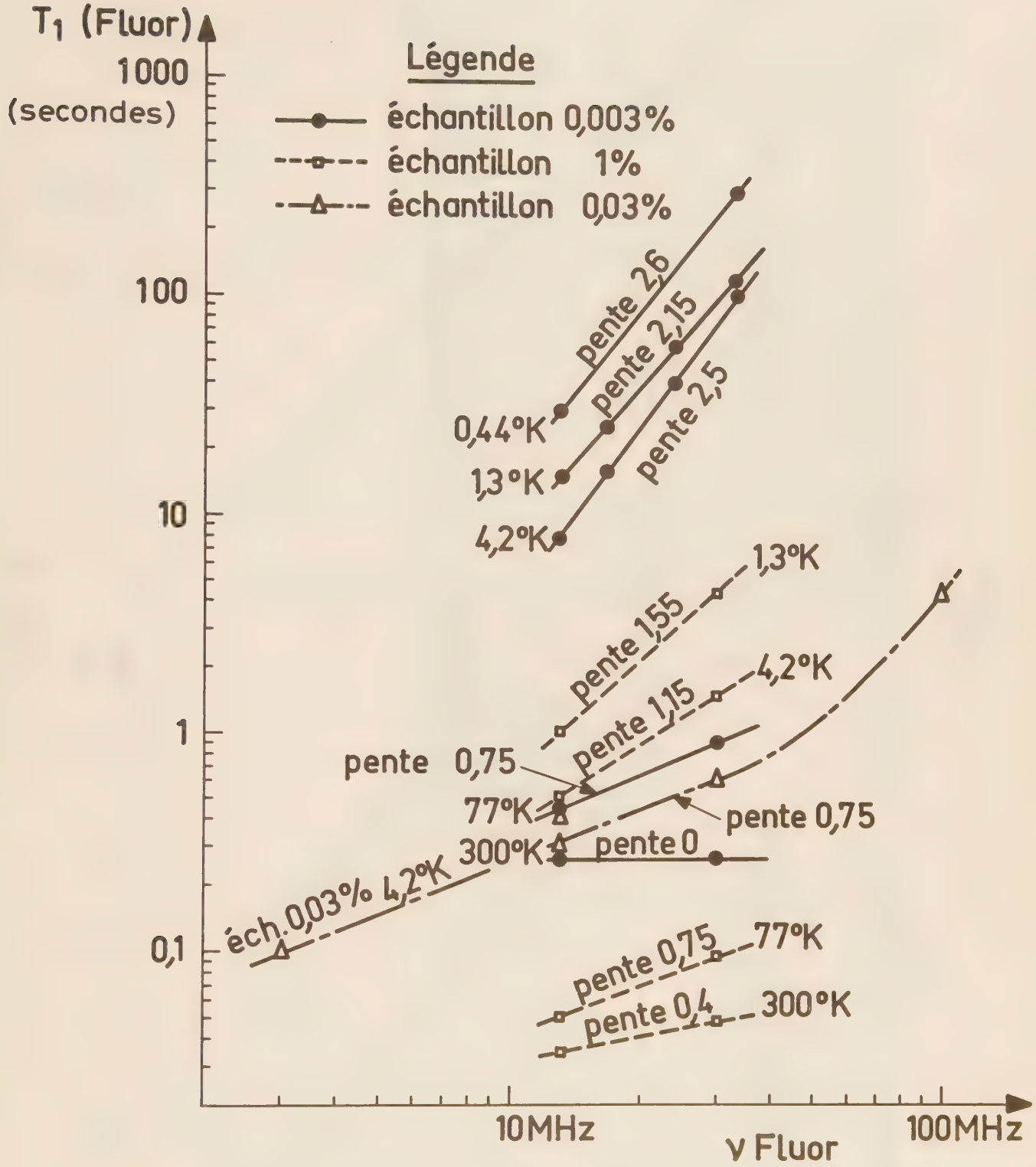

T1 (Fluor)
1000
(secondes)
100
10
1
0,1
Légende
échantillon 0,003%
échantillon 1%
échantillon 0,03%
pente 2,6
pente 2,15
pente 2,5
0,44°K
1,3°K
4,2°K
1,3°K
pente 1,55
4,2°K
pente 1,15
pente 0,75
77°K
pente 0,75
300°K
pente 0
éch. 0,03% 4,2°K
pente 0,75
77°K
pente 0,4
300°K
10MHz
ν Fluor
100MHz

FIG.7

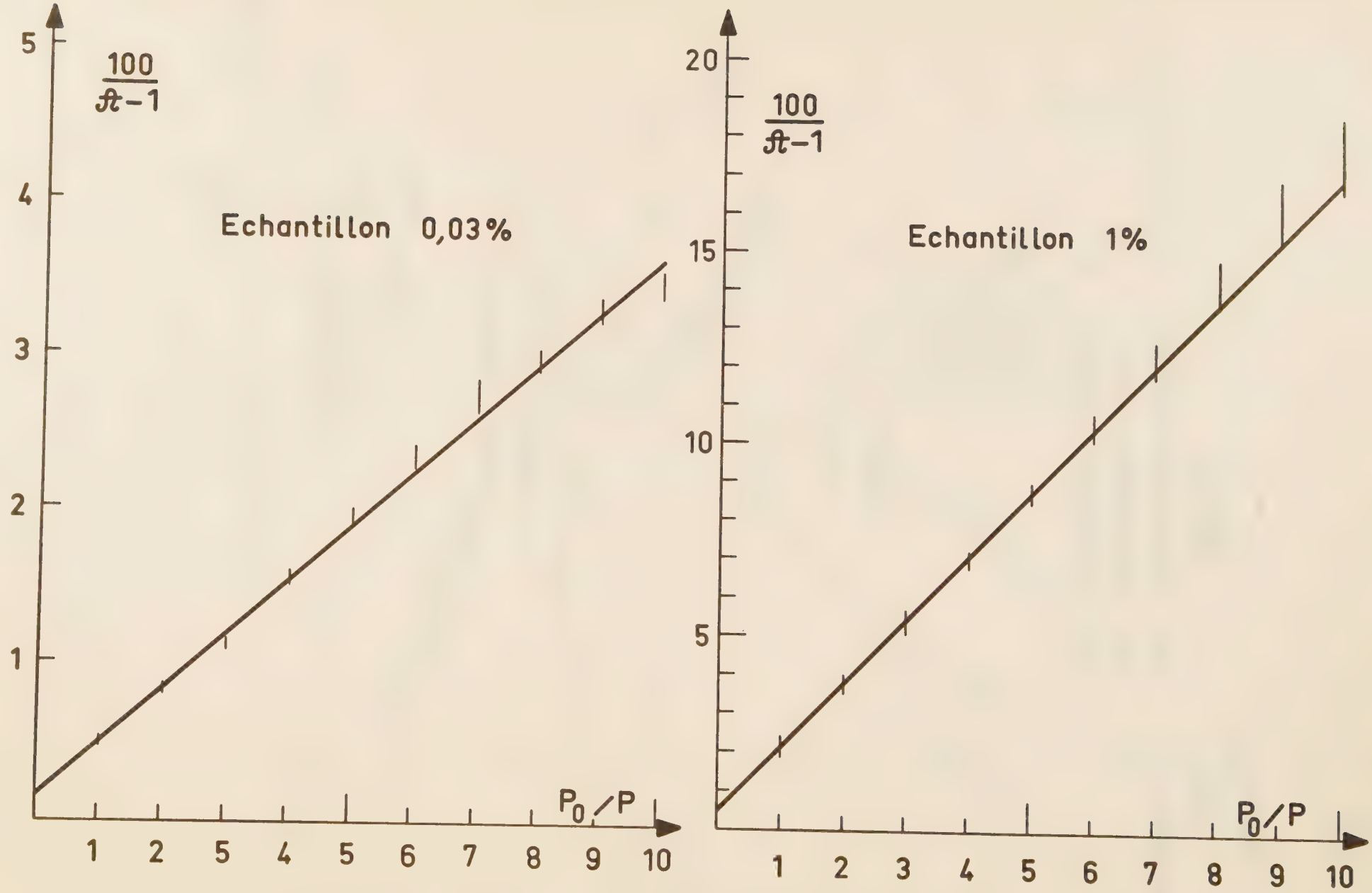

100/(π-1)
Echantillon 0,03%
P0/P
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
1 2 3 4 5
100/(π-1)
Echantillon 1%
P0/P
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
5 10 15 20

FIG. 8

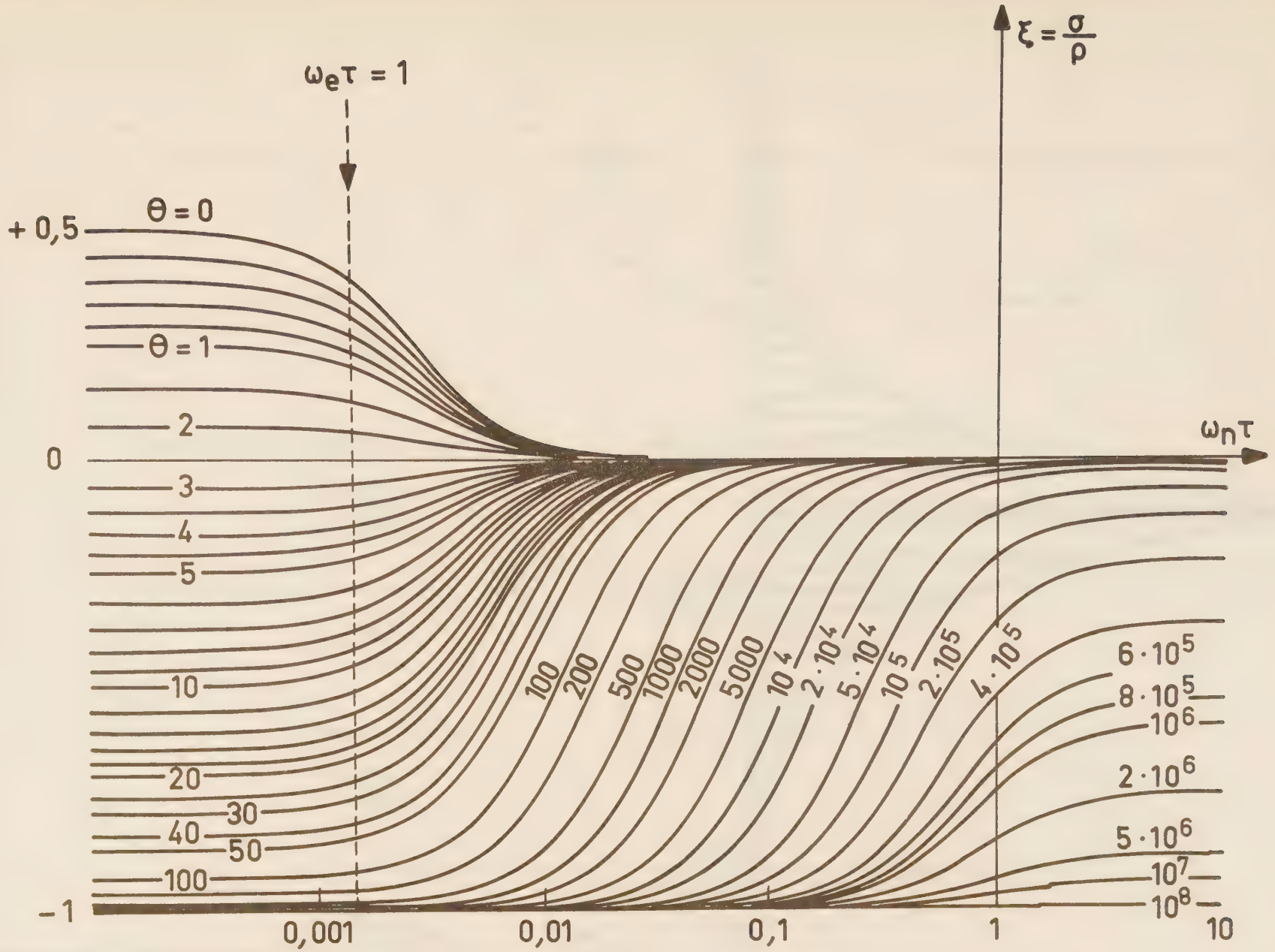

$\omega_e\tau = 1$
$\xi = \frac{\sigma}{\rho}$
$\omega_n\tau$
$\theta = 0$
$\theta = 1$
+ 0,5
0
−1
2
3
4
5
10
20
30
40
50
100
100
200
500
1000
2000
5000
10^4
$2 \cdot 10^4$
$5 \cdot 10^4$
10^5
$2 \cdot 10^5$
$4 \cdot 10^5$
$6 \cdot 10^5$
$8 \cdot 10^5$
10^6
$2 \cdot 10^6$
$5 \cdot 10^6$
10^7
10^8
0,001
0,01
0,1
1
10

FIG. 9

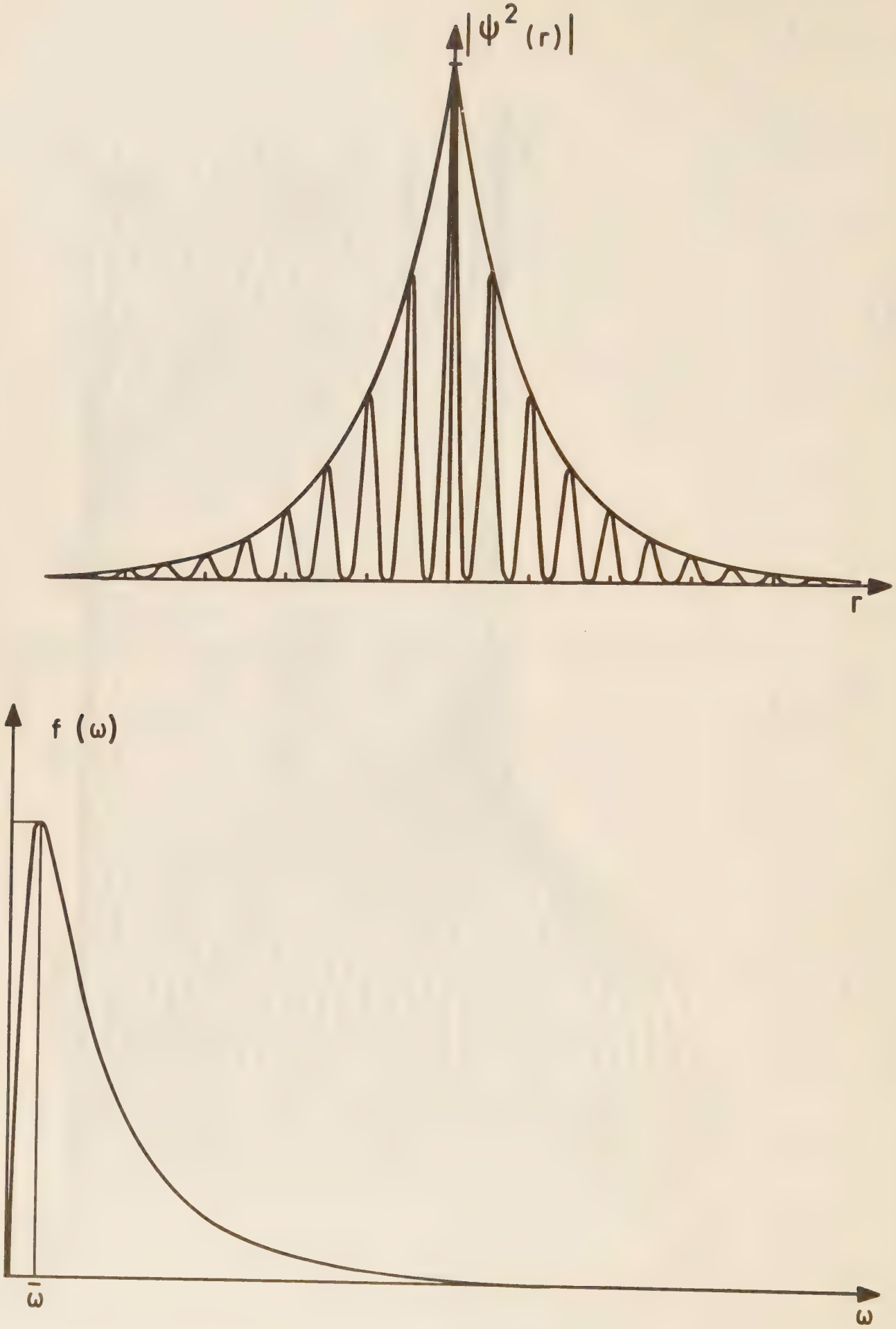


FIG. 10

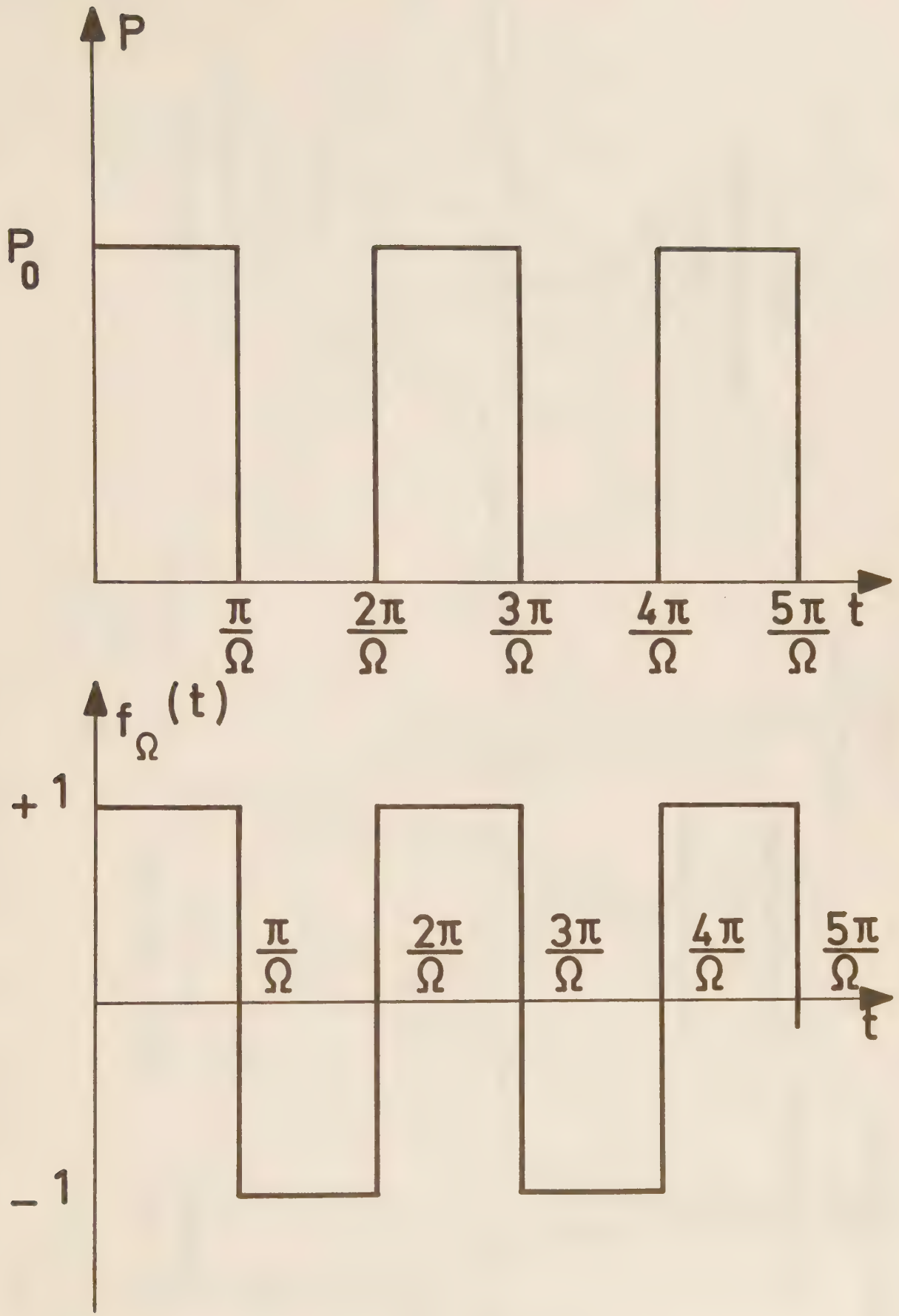

P
P_0
$\frac{\pi}{\Omega}$
$\frac{2\pi}{\Omega}$
$\frac{3\pi}{\Omega}$
$\frac{4\pi}{\Omega}$
$\frac{5\pi}{\Omega}$
t
$f_\Omega(t)$
+1
−1
$\frac{\pi}{\Omega}$
$\frac{2\pi}{\Omega}$
$\frac{3\pi}{\Omega}$
$\frac{4\pi}{\Omega}$
$\frac{5\pi}{\Omega}$
t

FIG. 11

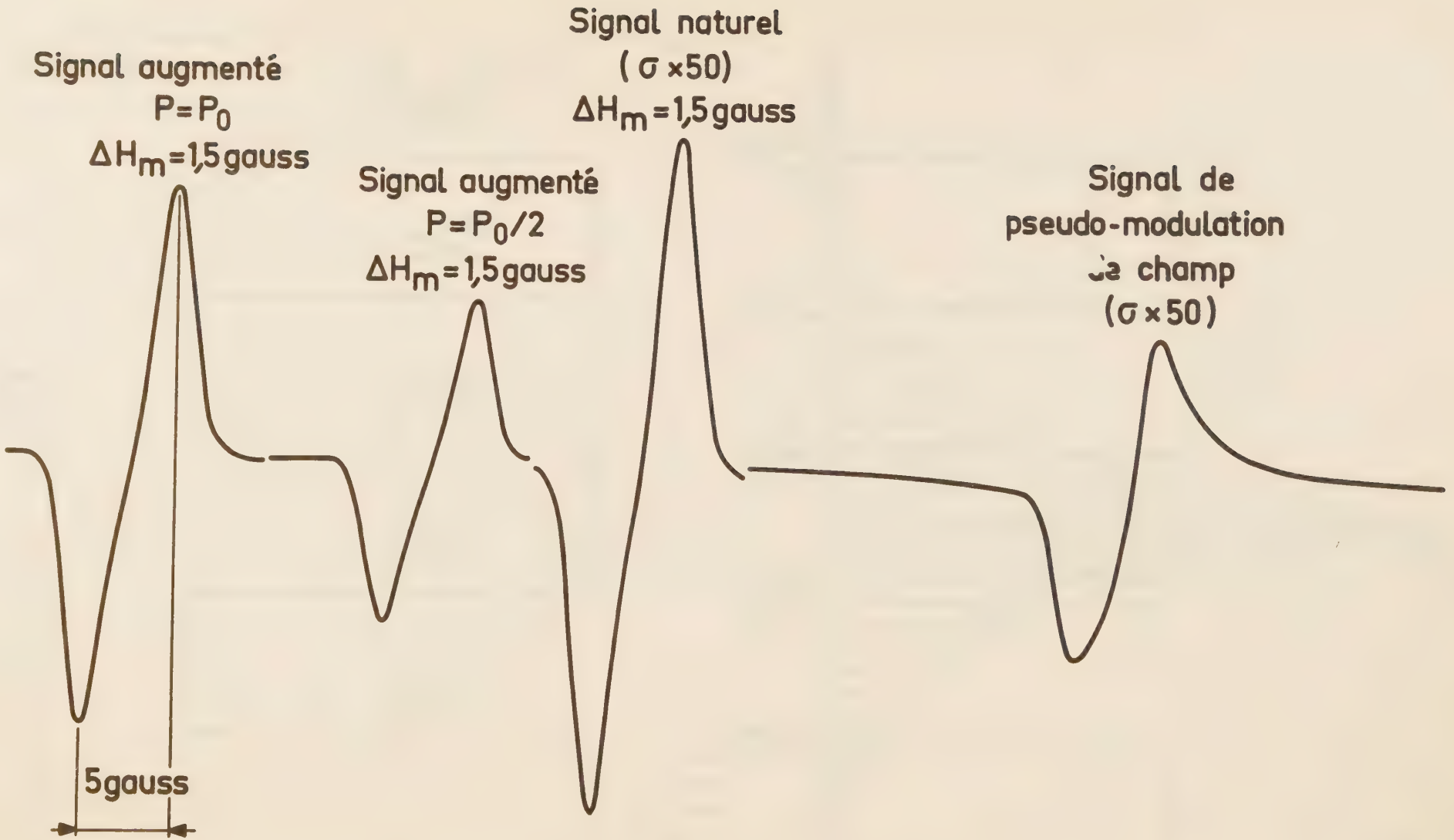

Signal augmenté
P=P0
ΔHm=1,5gauss
Signal augmenté
P=P0/2
ΔHm=1,5gauss
Signal naturel
(σ×50)
ΔHm=1,5gauss
Signal de
pseudo-modulation
de champ
(σ×50)
5gauss

FIG.12

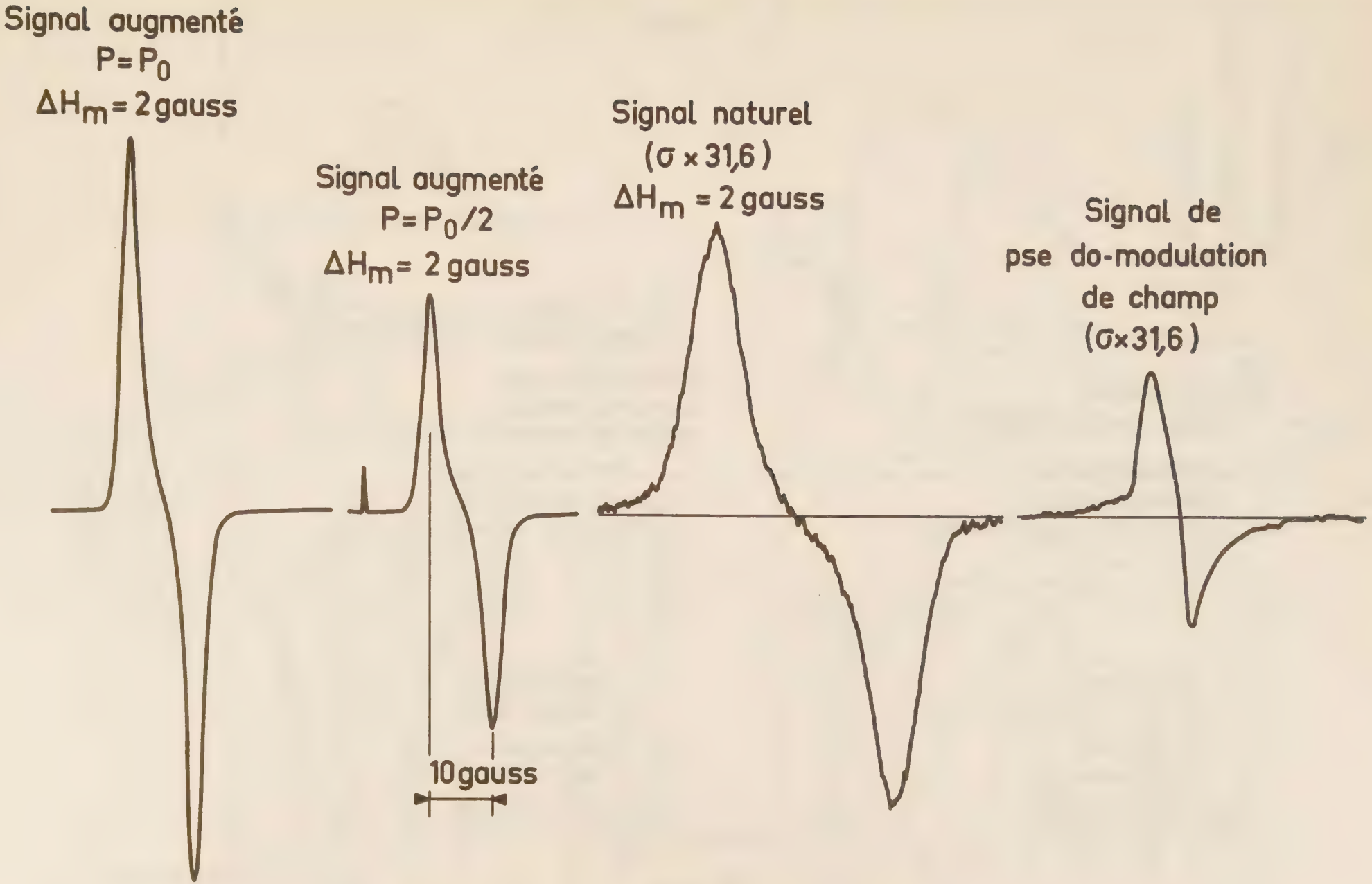

Signal augmenté
P=P0
ΔHm=2gauss
Signal augmenté
P=P0/2
ΔHm=2gauss
10gauss
Signal naturel
(σ x 31,6)
ΔHm = 2gauss
Signal de
pse do-modulation
de champ
(σx31,6)

FIG.13

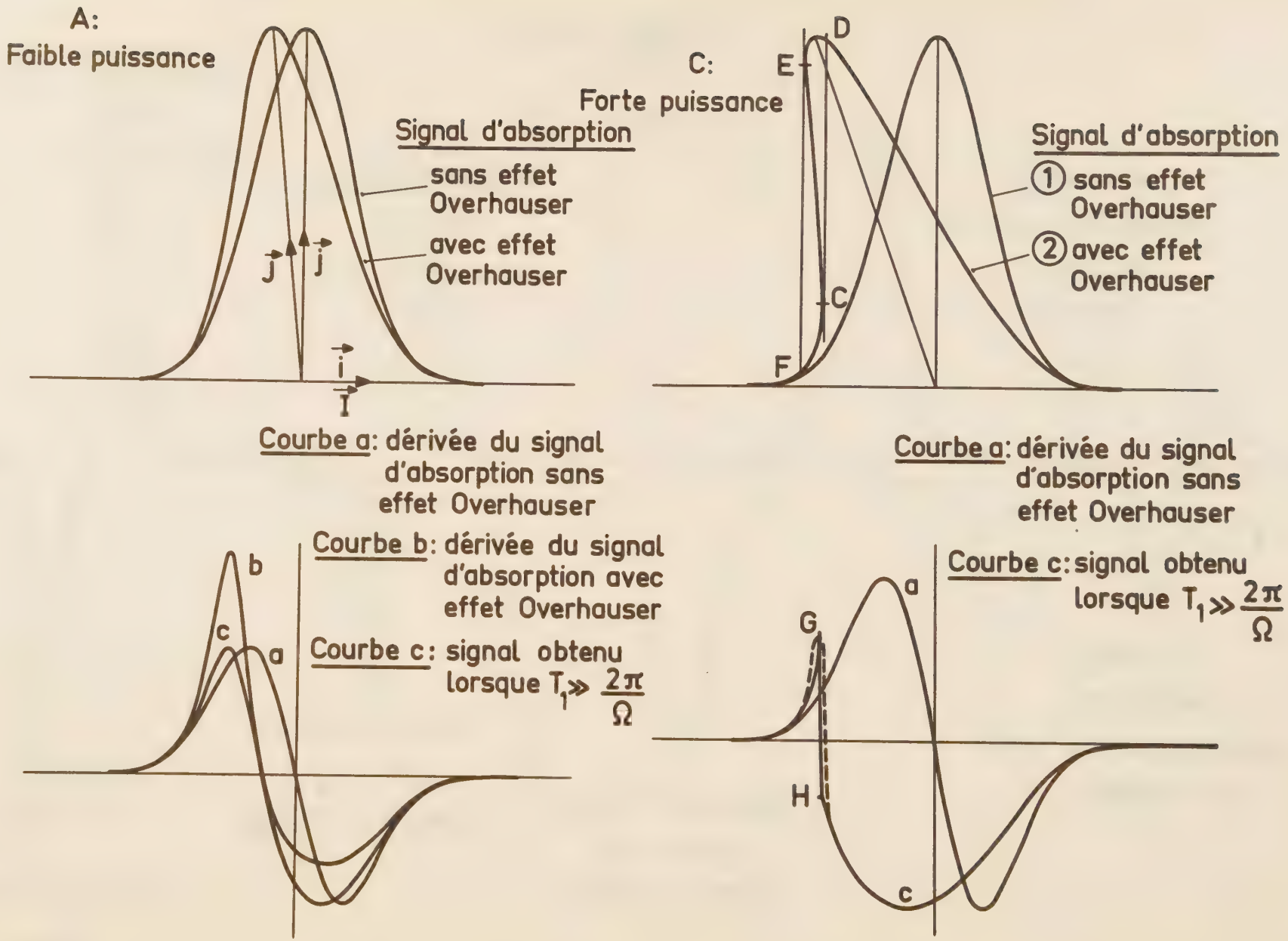

A:
Faible puissance
Signal d'absorption
sans effet Overhauser
avec effet Overhauser
j
j
i
I
Courbe a: dérivée du signal d'absorption sans effet Overhauser
Courbe b: dérivée du signal d'absorption avec effet Overhauser
Courbe c: signal obtenu lorsque $T_1 \gg \frac{2\pi}{\Omega}$
b
c
a
C:
Forte puissance
D
E
C
F
Signal d'absorption
① sans effet Overhauser
② avec effet Overhauser
Courbe a: dérivée du signal d'absorption sans effet Overhauser
Courbe c: signal obtenu lorsque $T_1 \gg \frac{2\pi}{\Omega}$
a
G
H
c

FIG.14

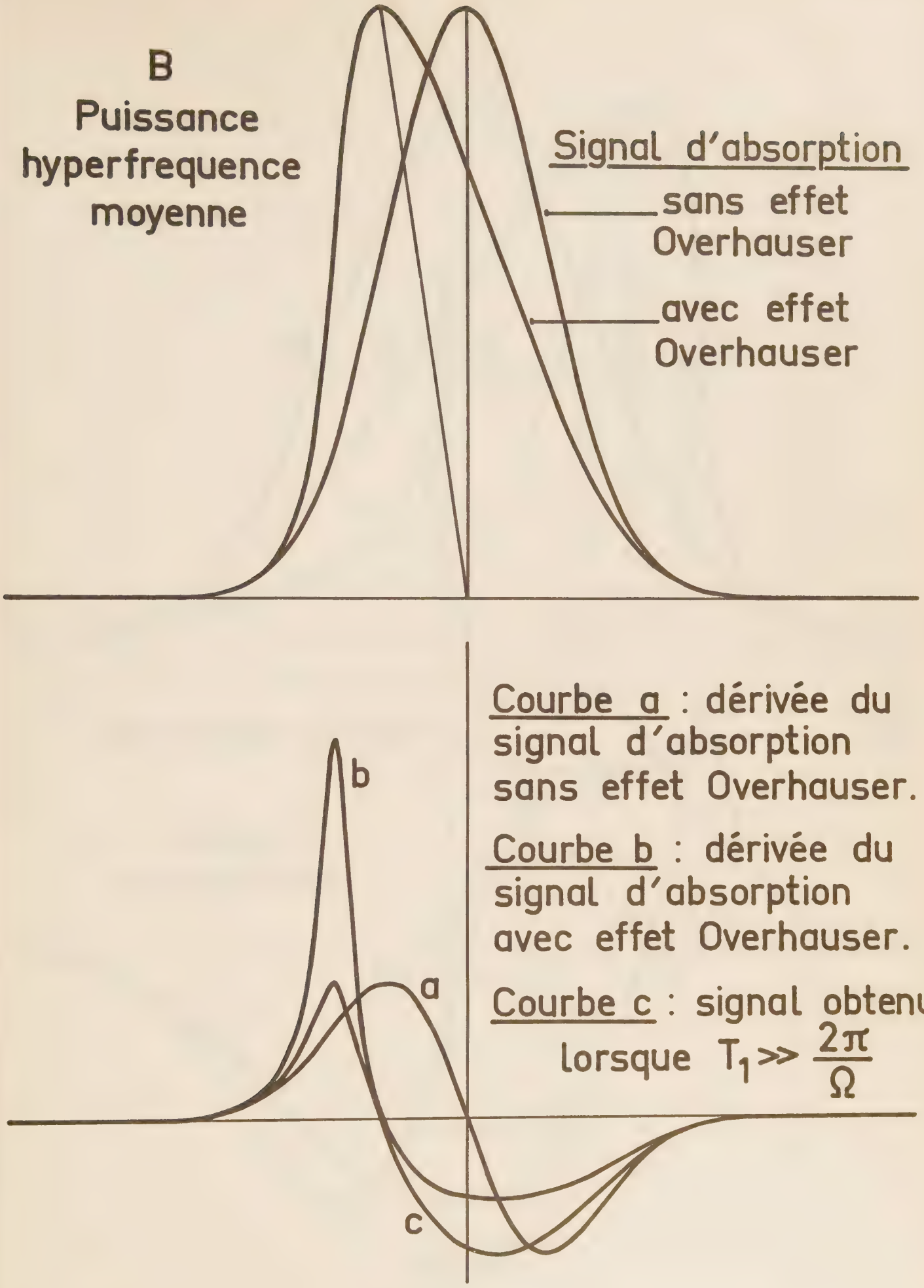

B
Puissance hyperfrequence moyenne
Signal d'absorption
sans effet Overhauser
avec effet Overhauser
b
a
c
Courbe a : dérivée du signal d'absorption sans effet Overhauser.
Courbe b : dérivée du signal d'absorption avec effet Overhauser.
Courbe c : signal obtenu lorsque $T_1 \gg \frac{2\pi}{\Omega}$

FIG. 15

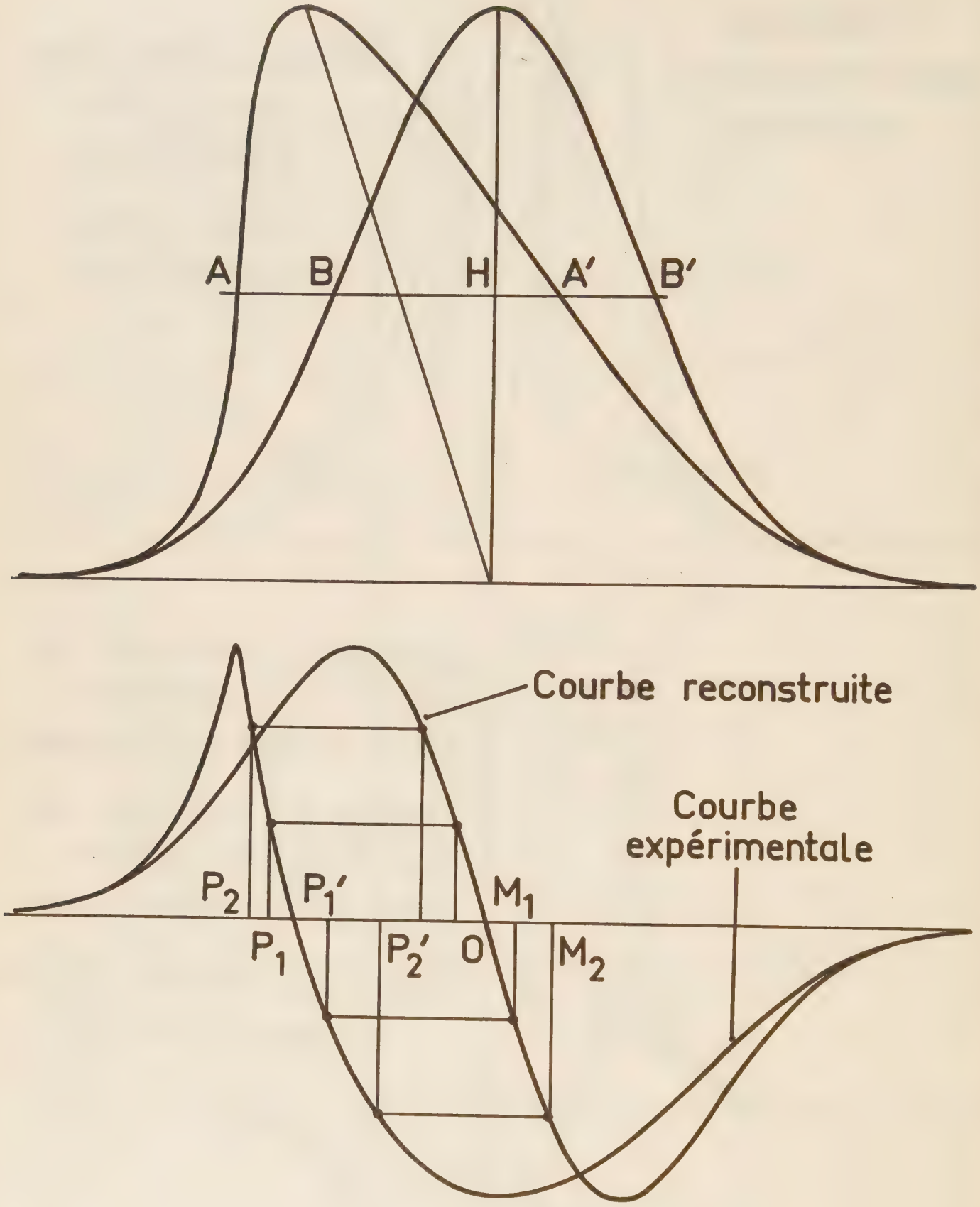

A
B
H
A'
B'
Courbe reconstruite
Courbe
expérimentale
P2
P1'
M1
P1
P2'
0
M2

FIG.16

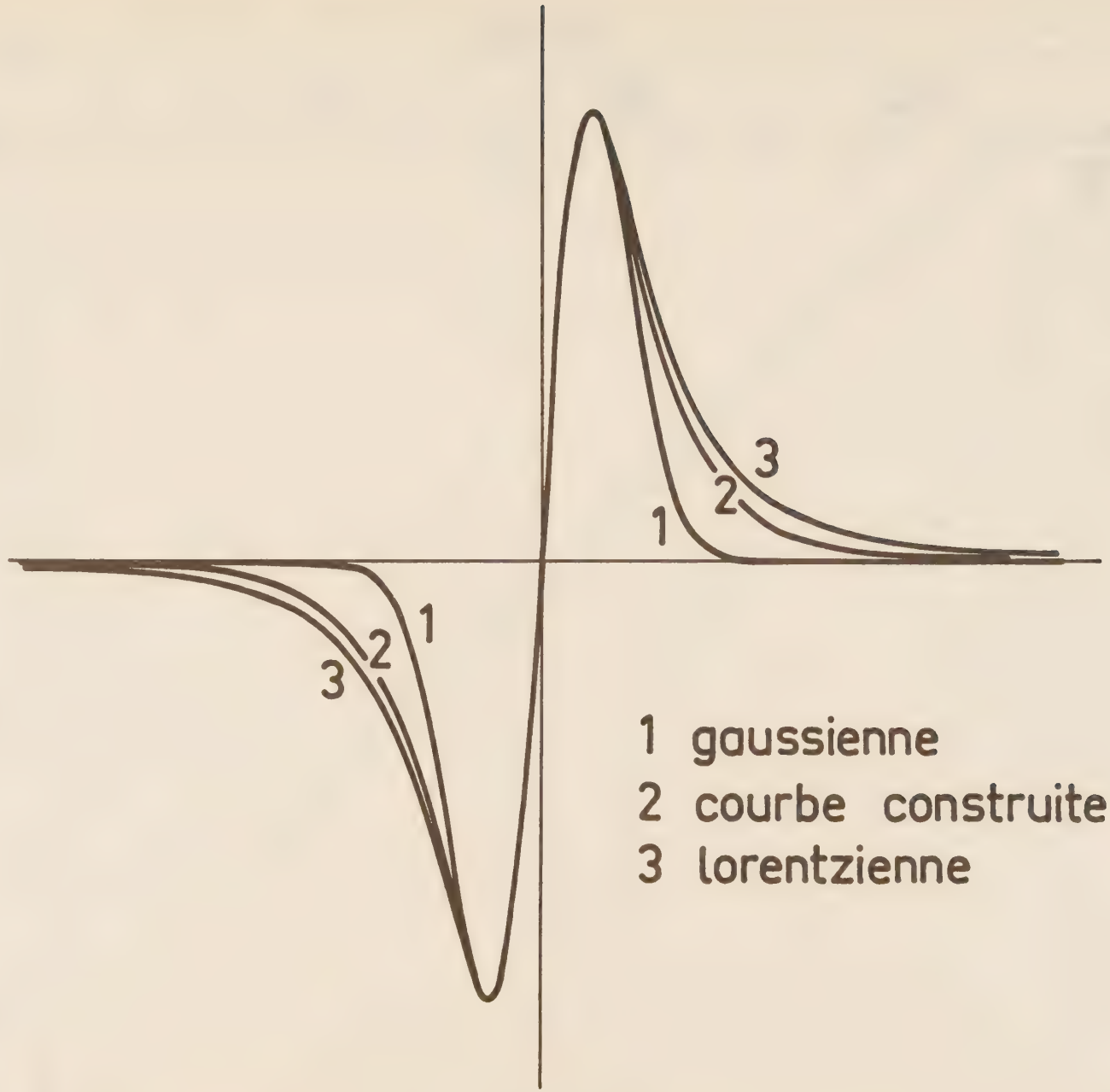


FIG.17

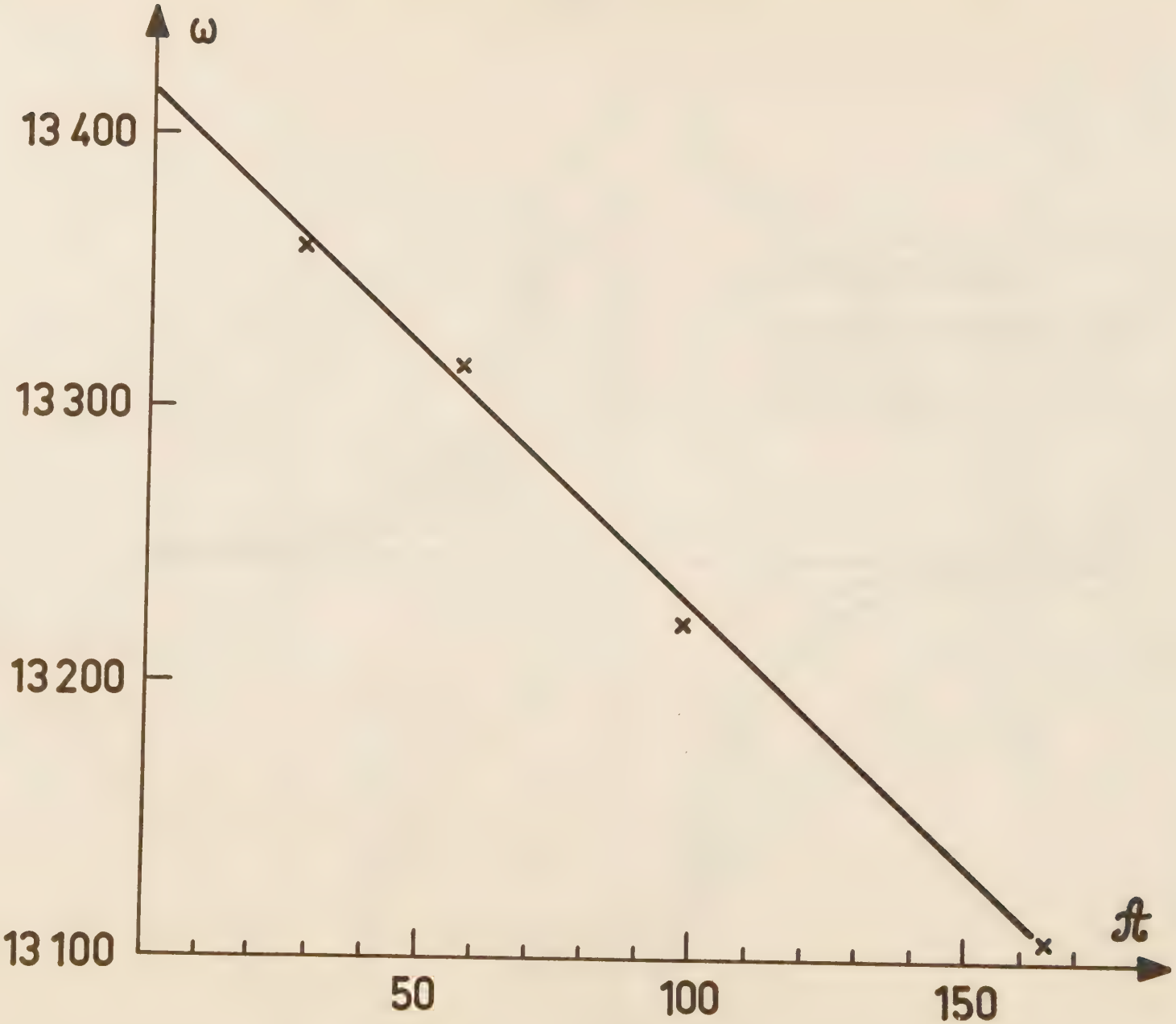


FIG.18

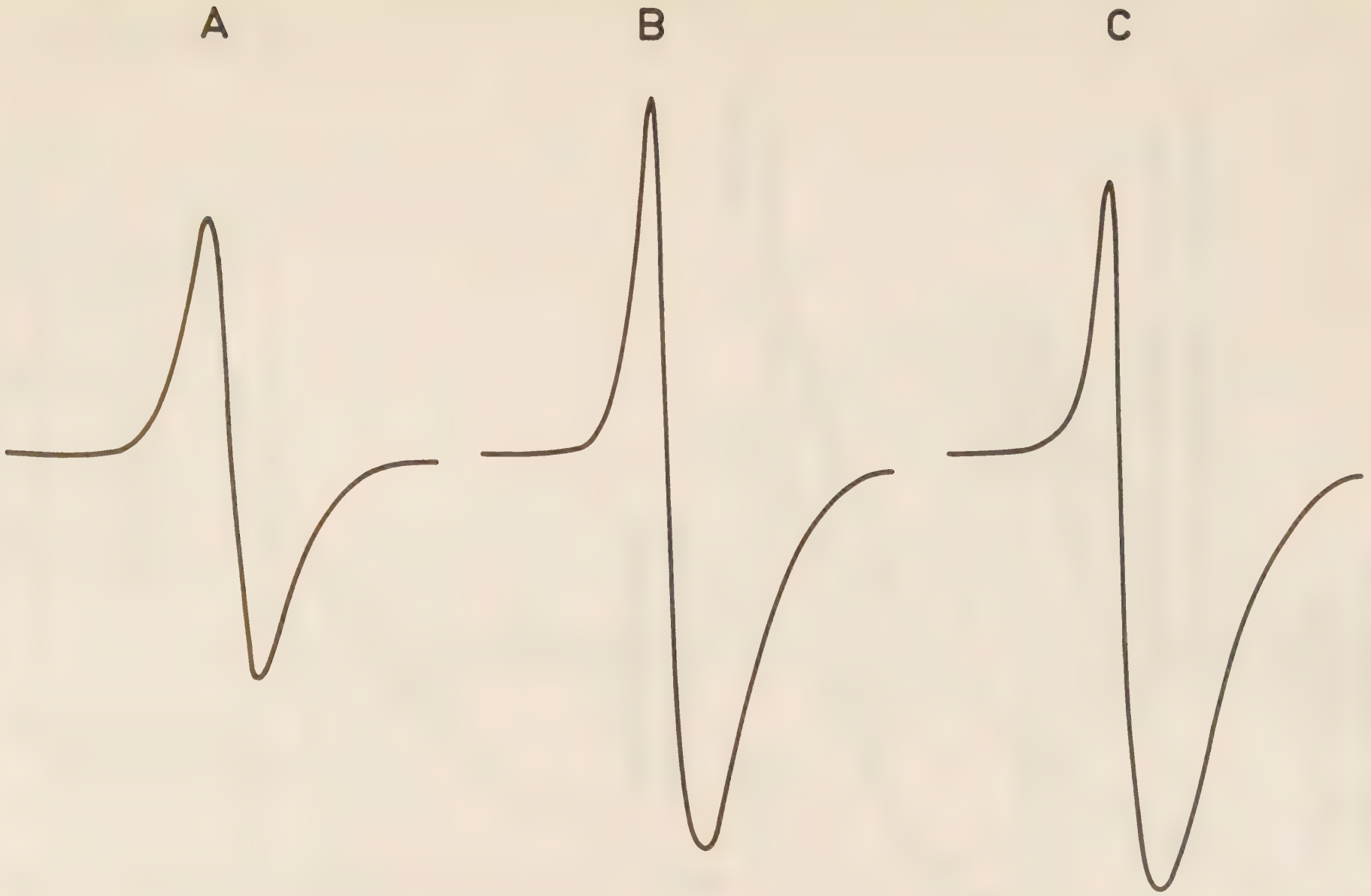
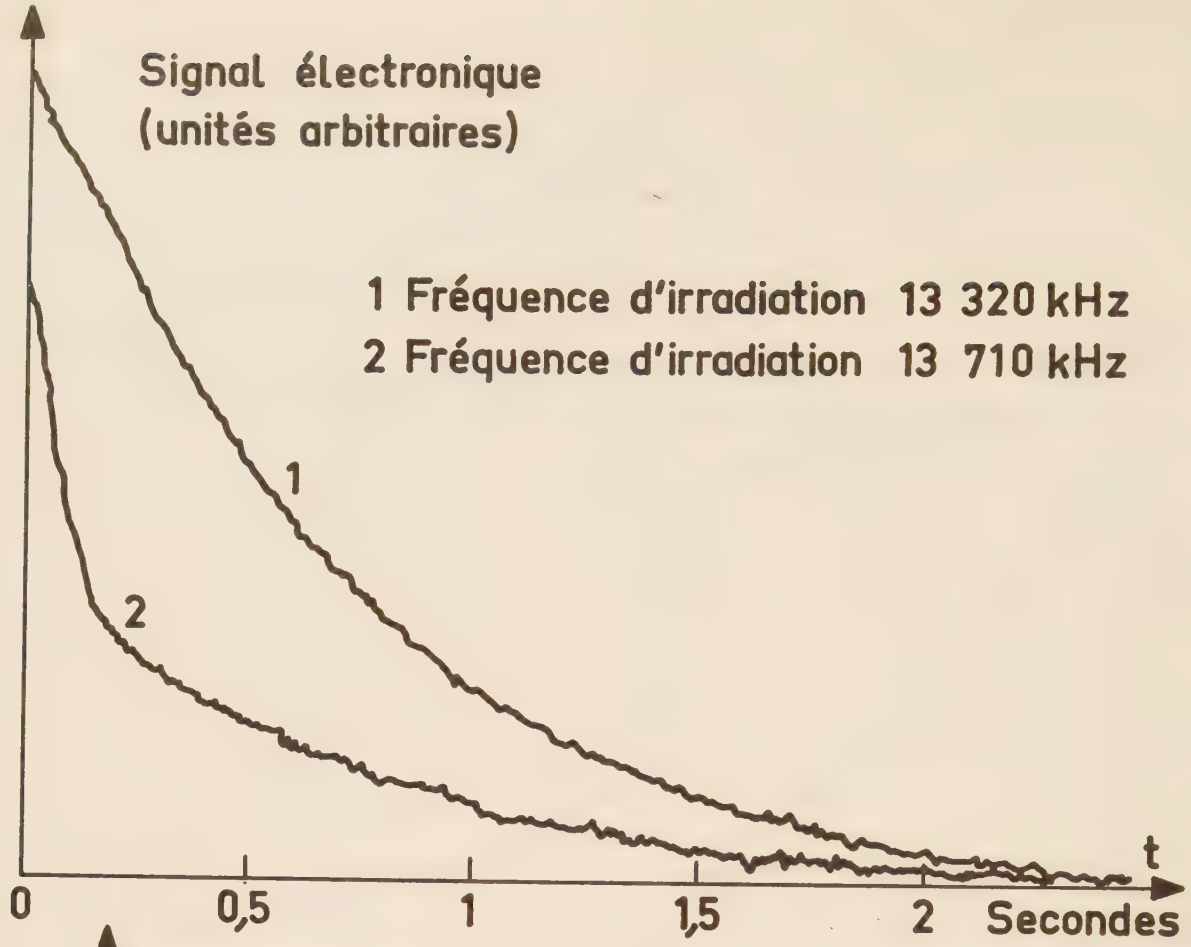


FIG. 19


Signal électronique
(unités arbitraires)
1 Fréquence d'irradiation 13 320 kHz
2 Fréquence d'irradiation 13 710 kHz
1
2
t
0
0,5
1
1,5
2
Secondes

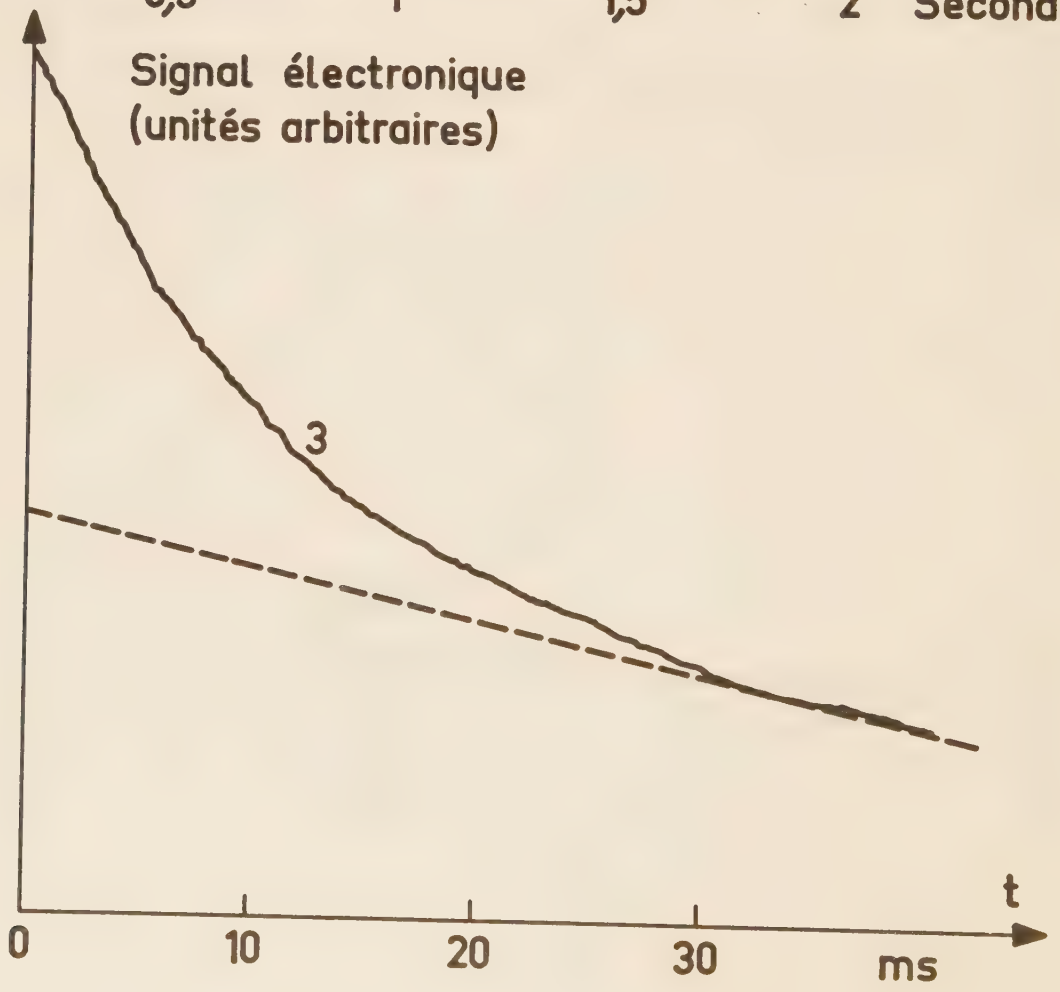

Signal électronique
(unités arbitraires)
3
t
0
10
20
30
ms

FIG.20

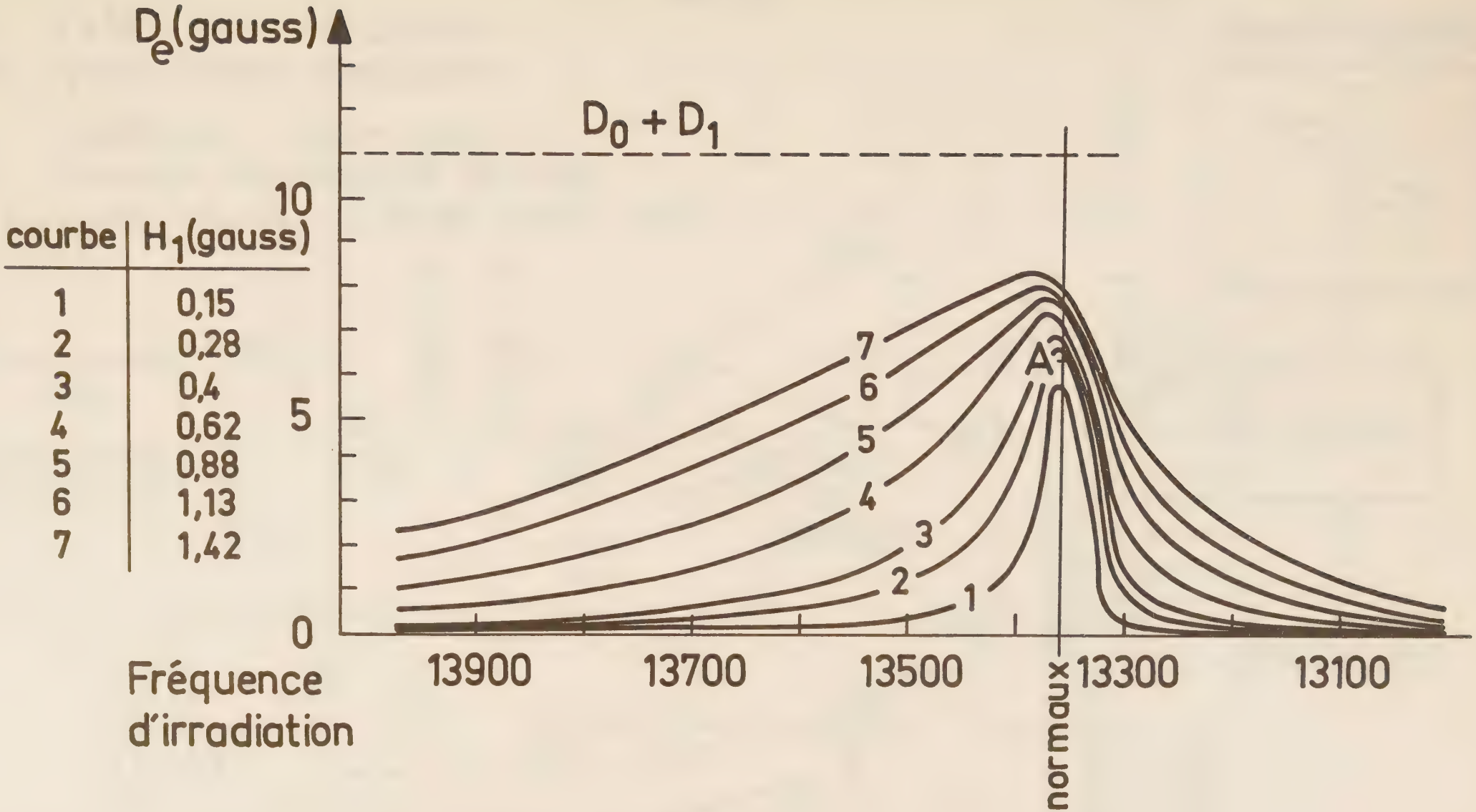
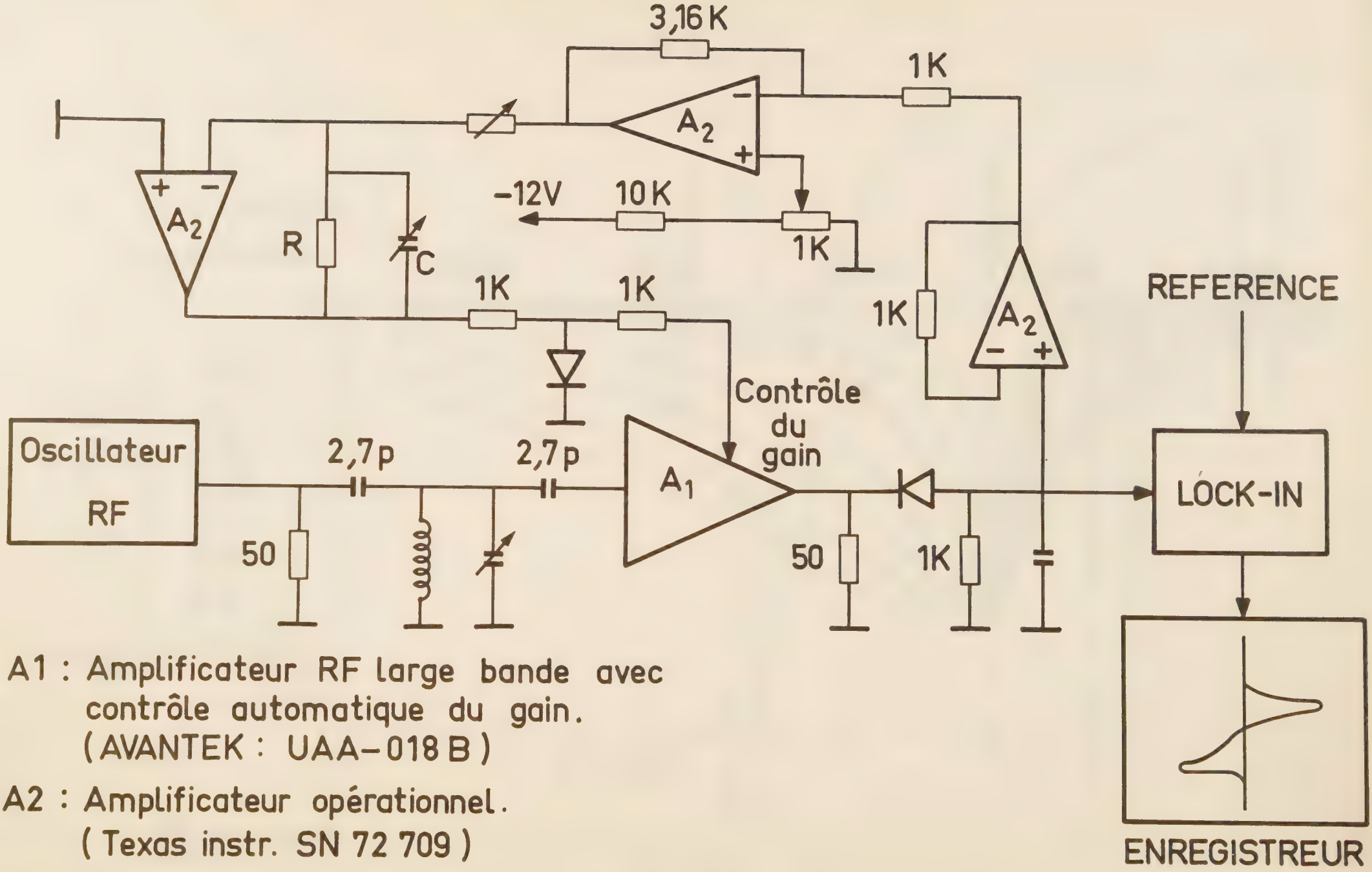

D_e(gauss)
$D_0 + D_1$
10
5
0
courbe | H_1(gauss)
1 | 0,15
2 | 0,28
3 | 0,4
4 | 0,62
5 | 0,88
6 | 1,13
7 | 1,42
7
6
5
4
3
2
1
A3
13900
13700
13500
normaux
13300
13100
Fréquence d'irradiation

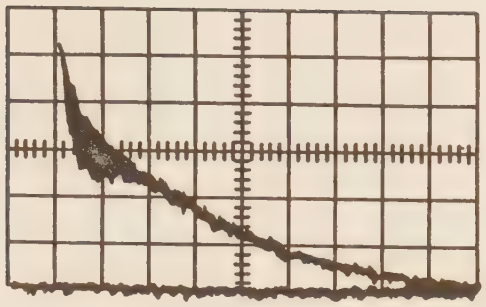
FIG. 21



A1 : Amplificateur RF large bande avec contrôle automatique du gain.
(AVANTEK : UAA-018 B)

A2 : Amplificateur opérationnel.
(Texas instr. SN 72 709)

FIG. 22



Horizontalement

1cm = 0,2s

Verticalement

1cm = 0,8 gauss

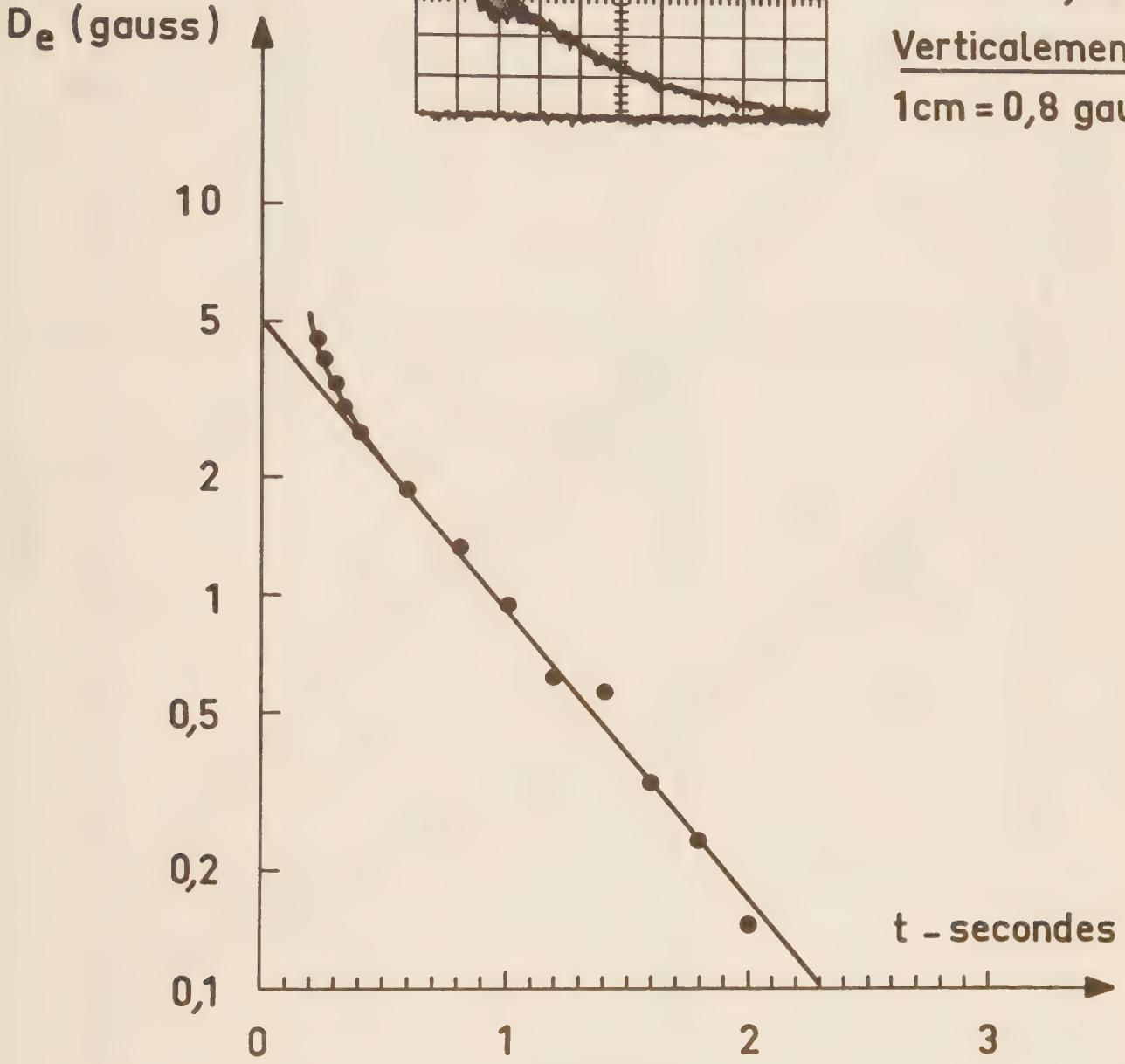


FIG. 23

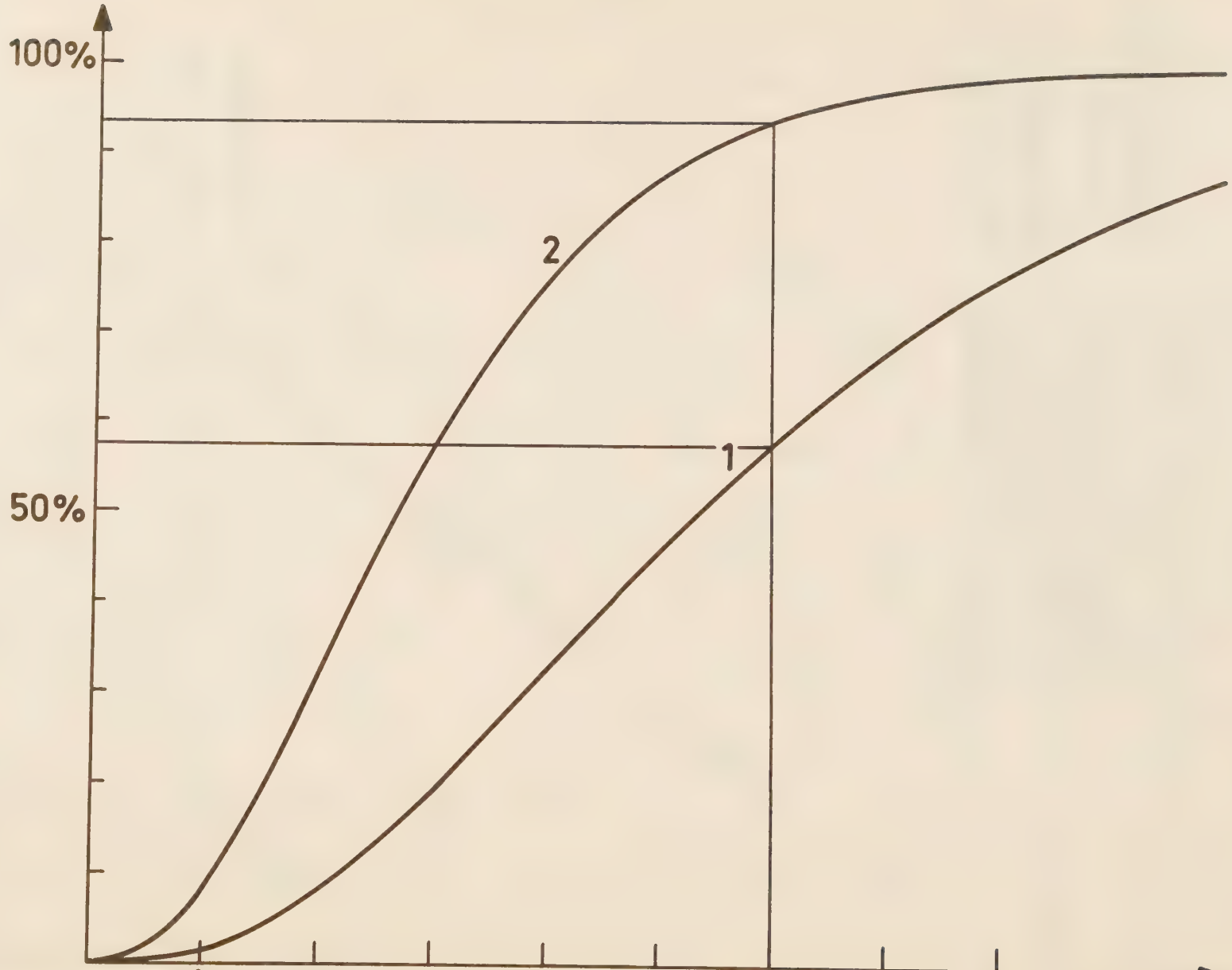


FIG. 24

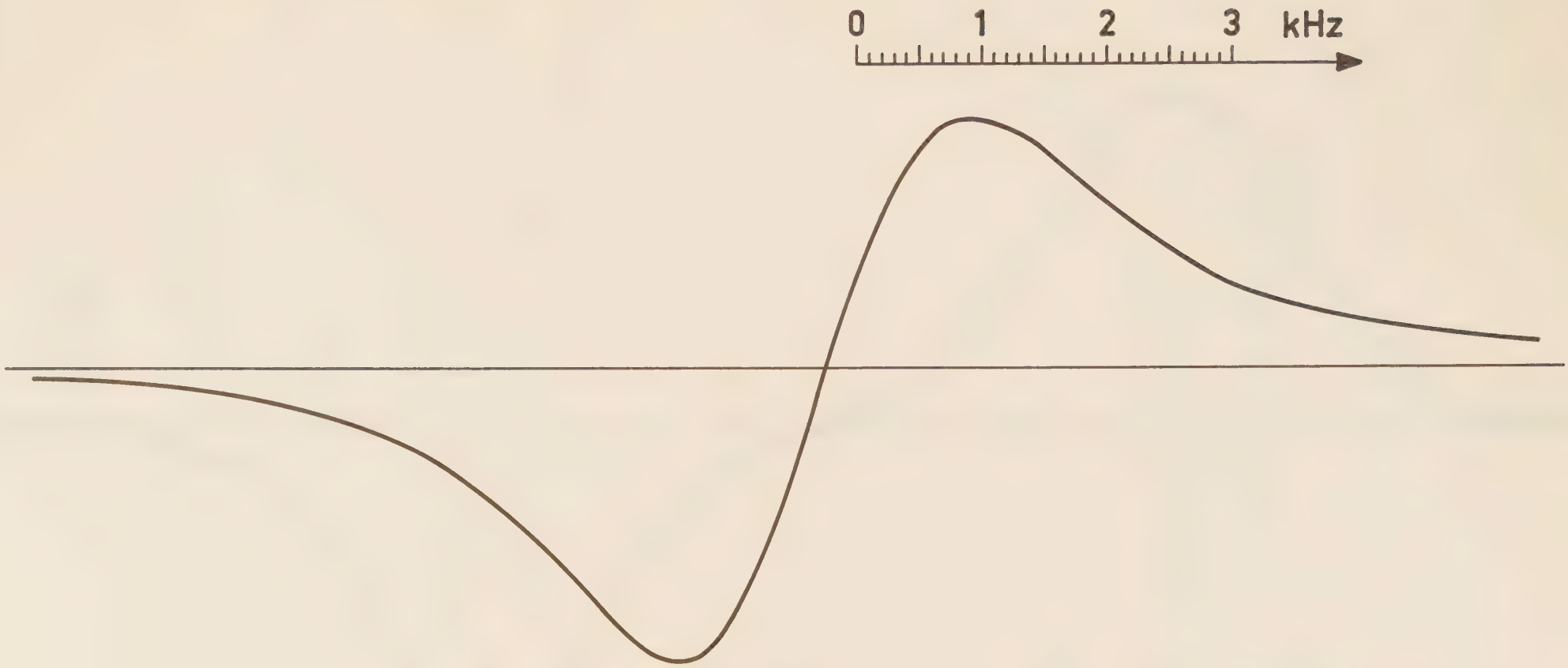


FIG.25

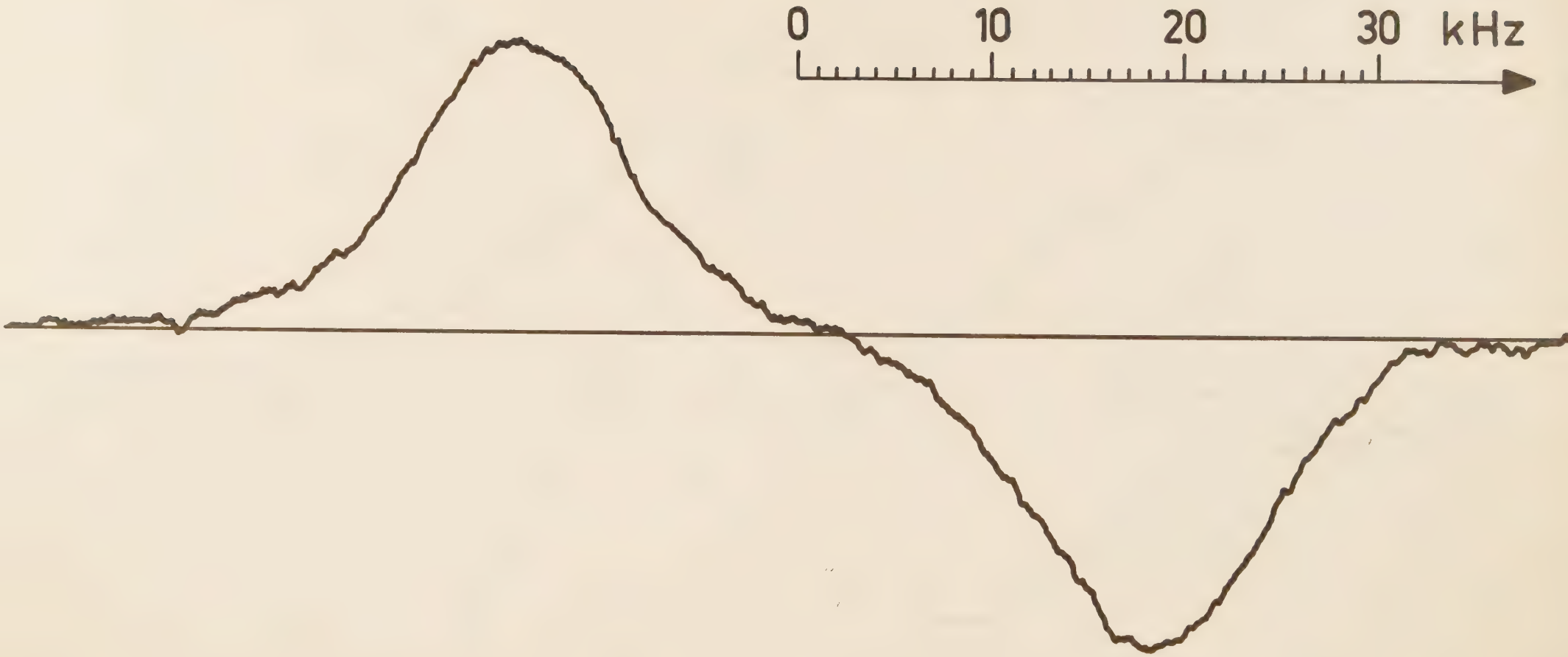


FIG. 26

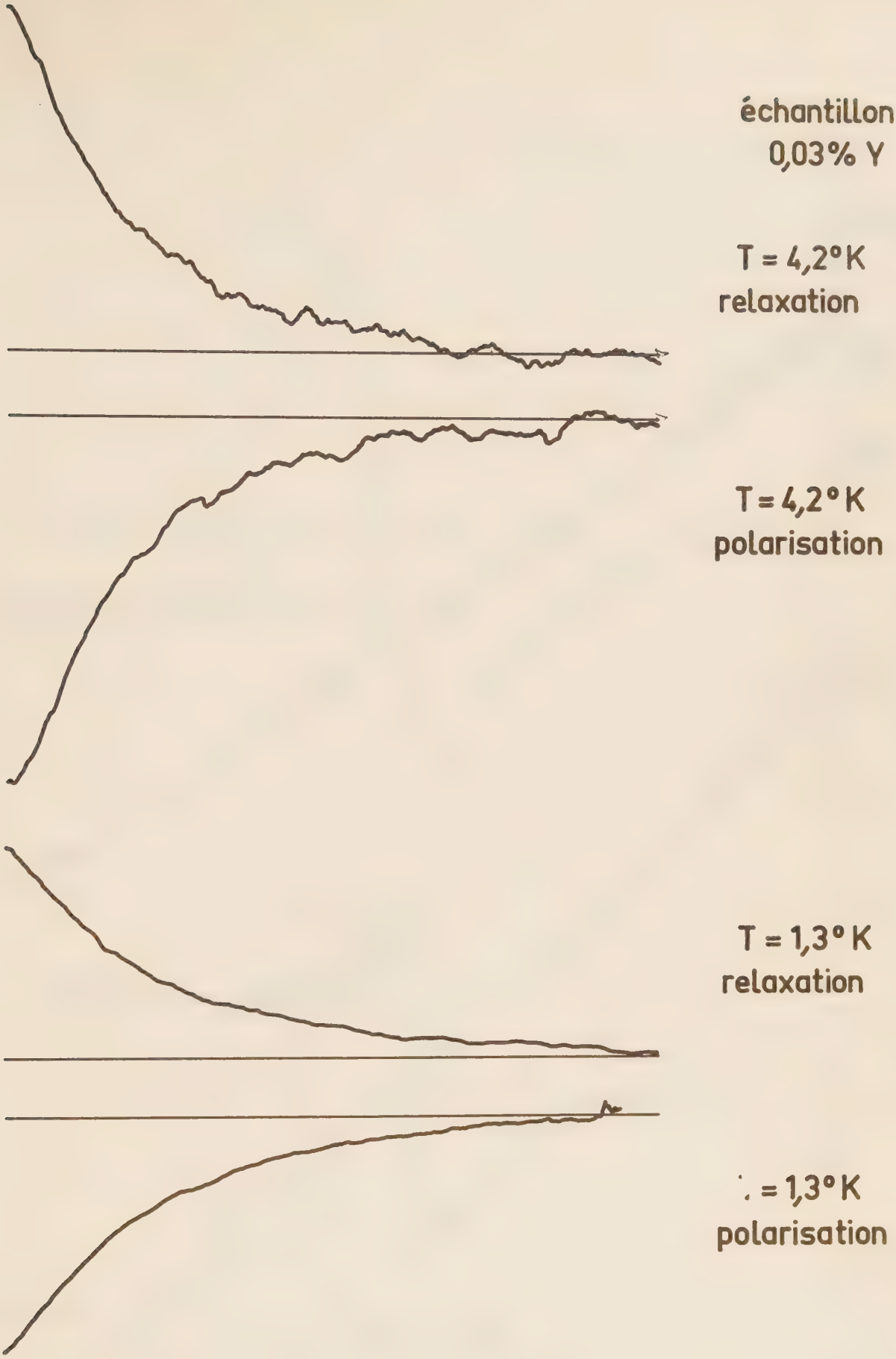

échantillon
0,03% Y
T = 4,2°K
relaxation
T = 4,2°K
polarisation
T = 1,3°K
relaxation
T = 1,3°K
polarisation

FIG. 27

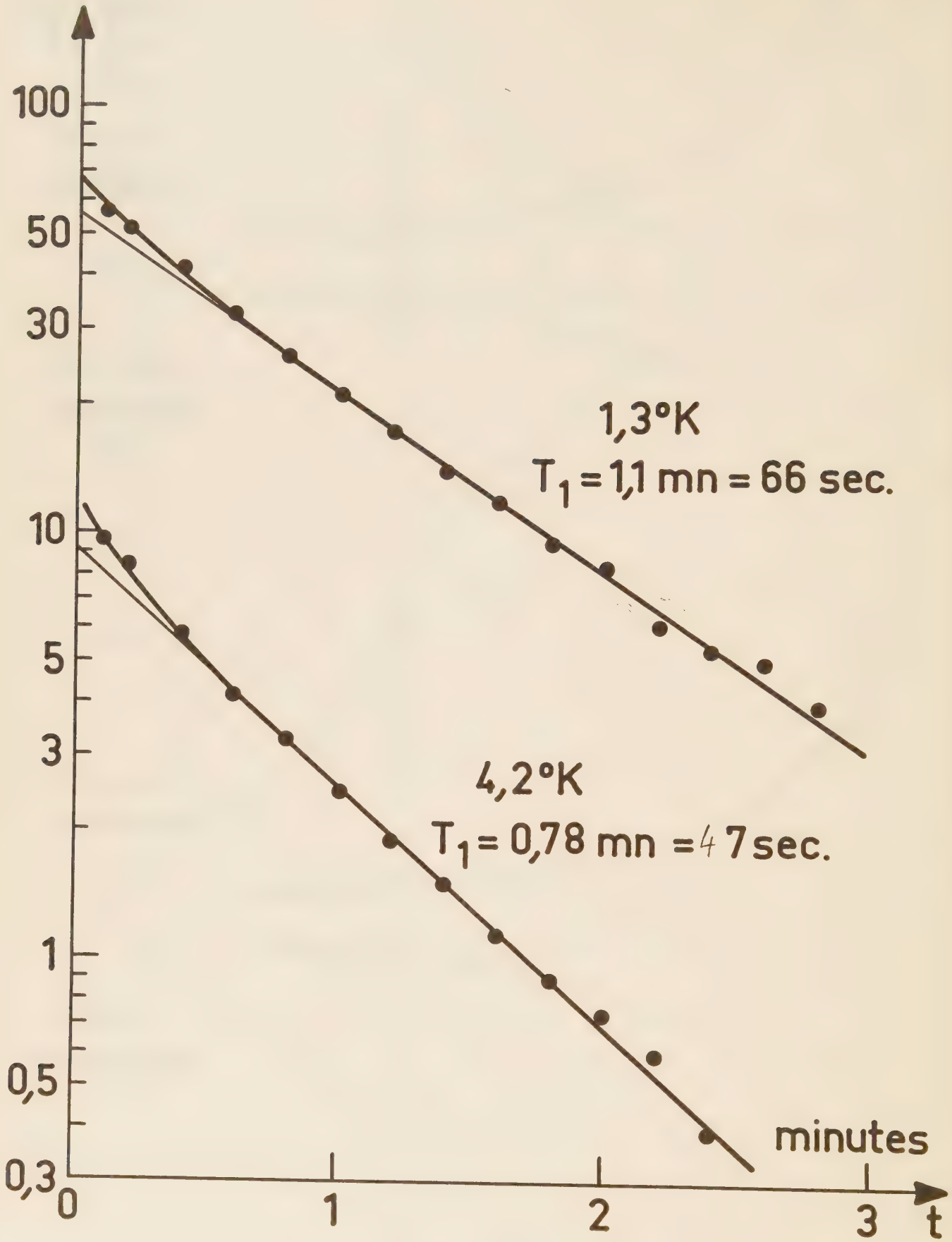

100
50
30
10
5
3
1
0,5
0,3
0
1
2
3
t
minutes
1,3°K
T_1 = 1,1 mn = 66 sec.
4,2°K
T_1 = 0,78 mn = 47 sec.

FIG. 28

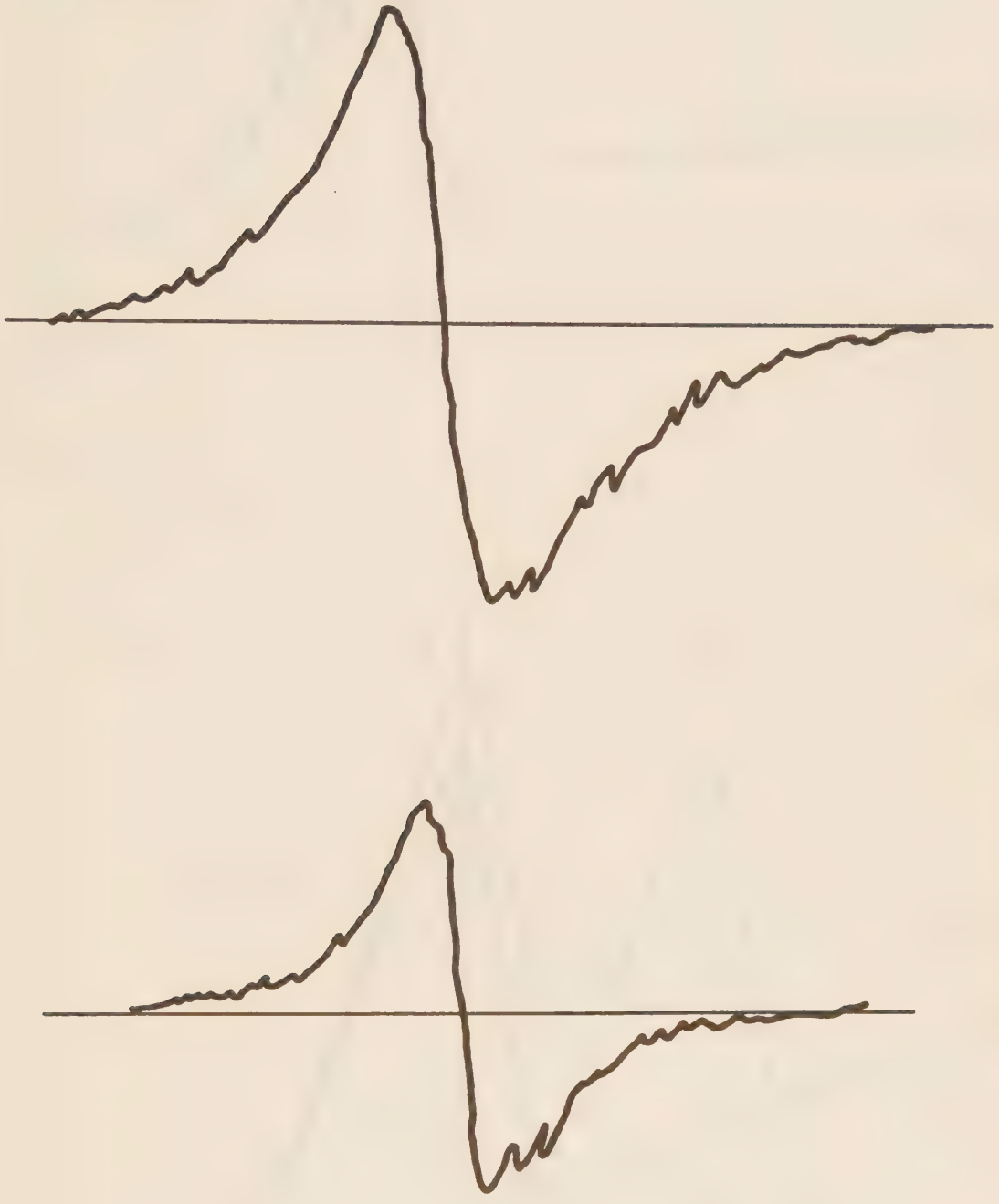


FIG - 29

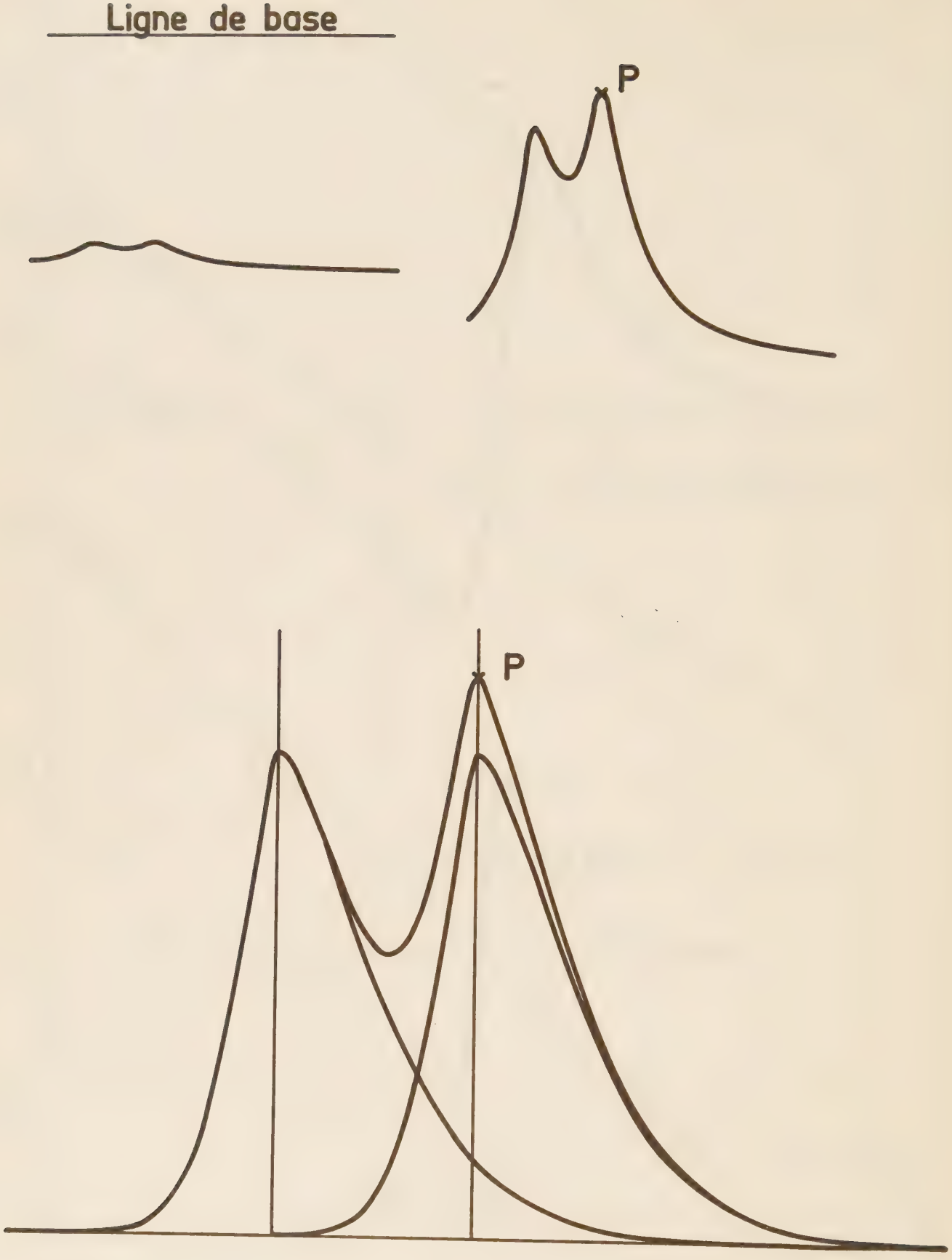


FIG. 30

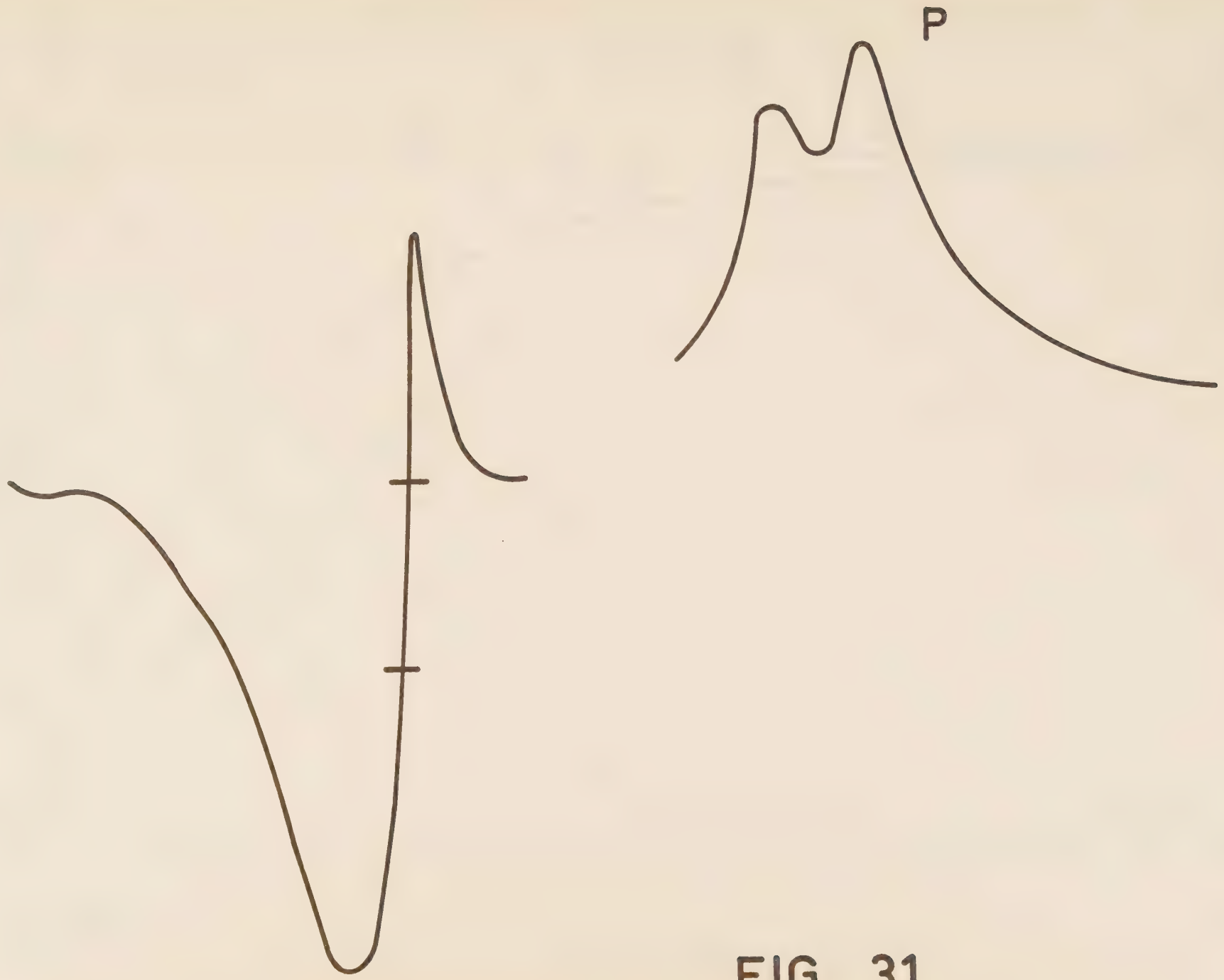


FIG. 31

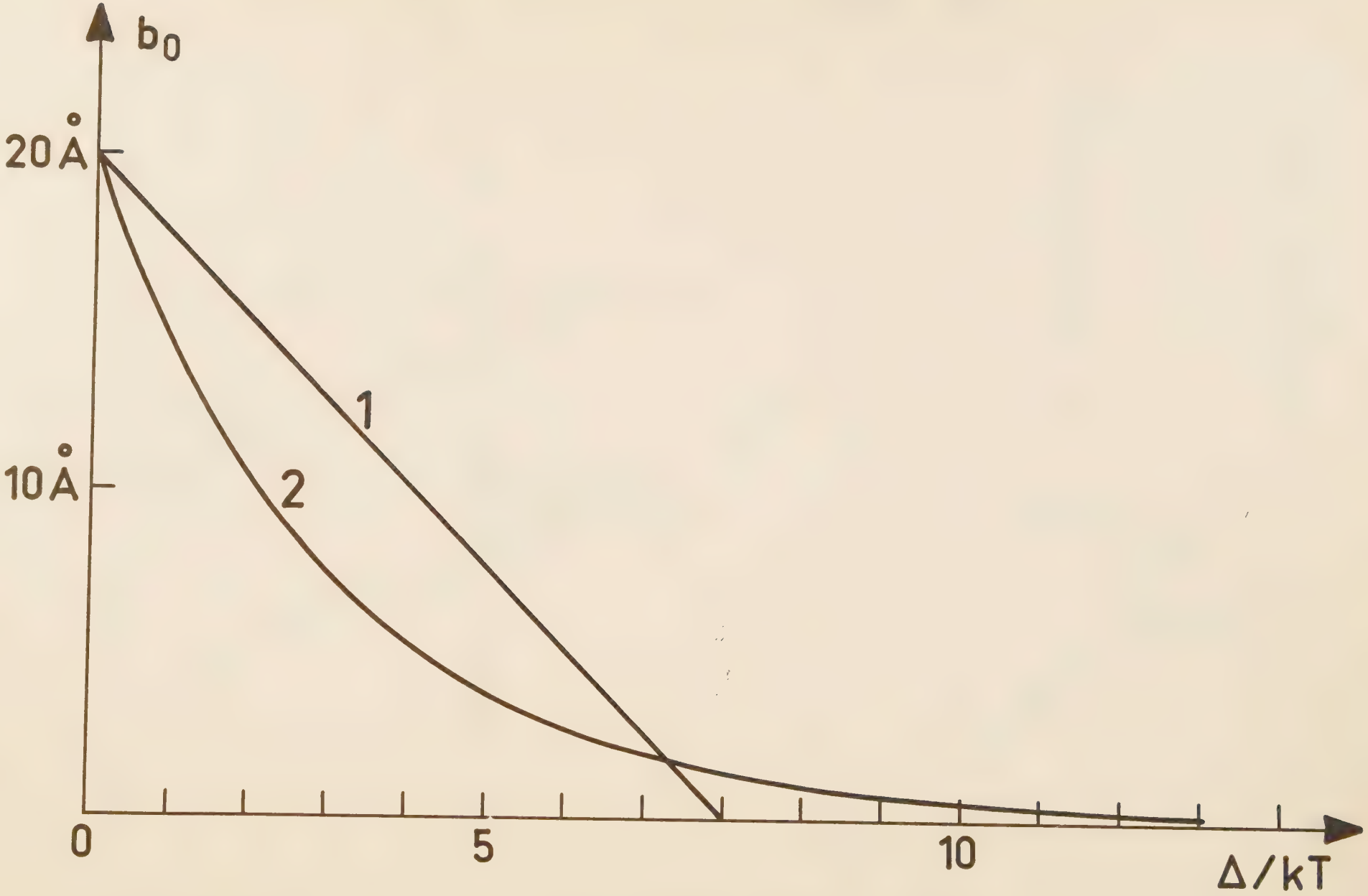


FIG - 32

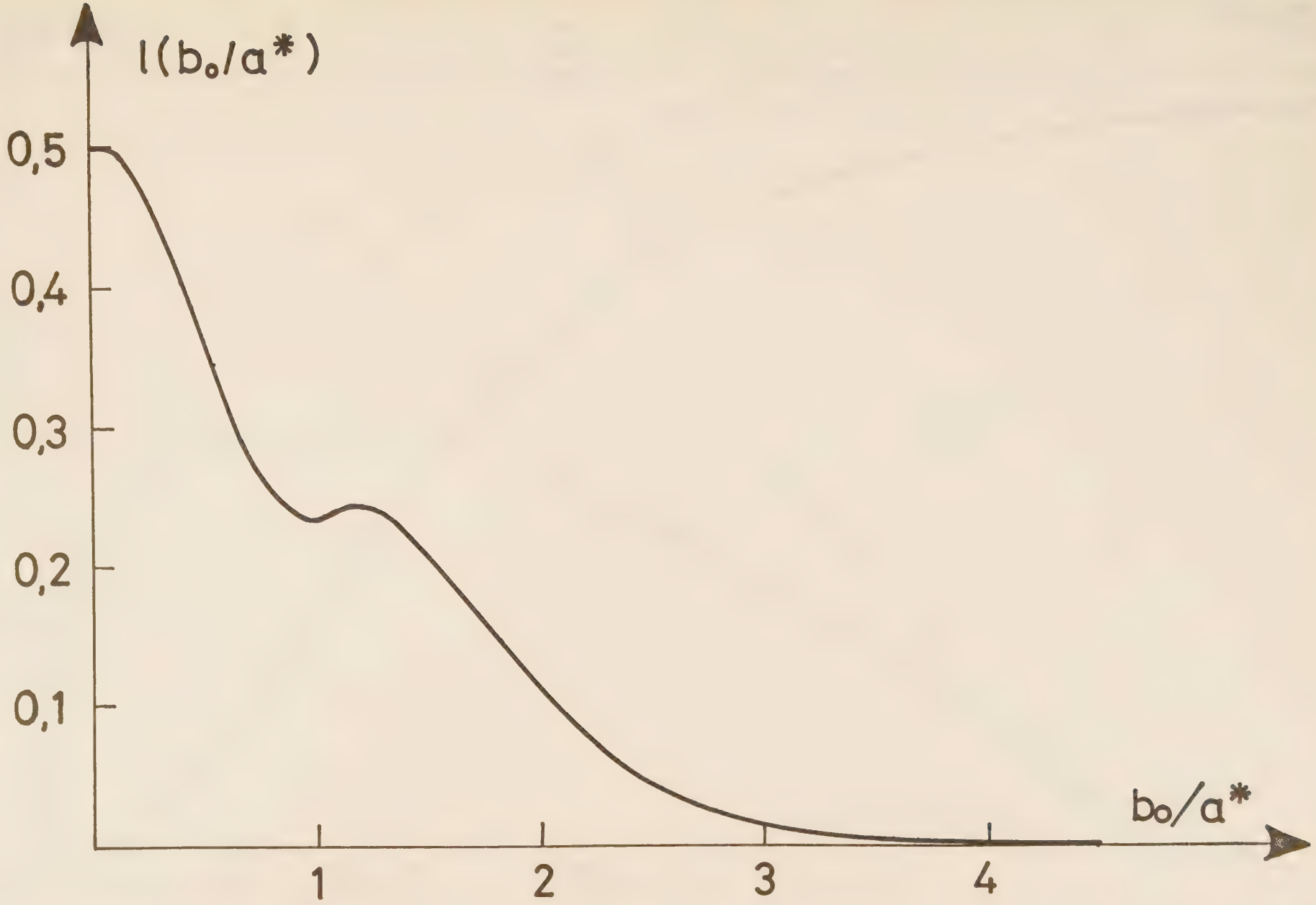


FIG- 33

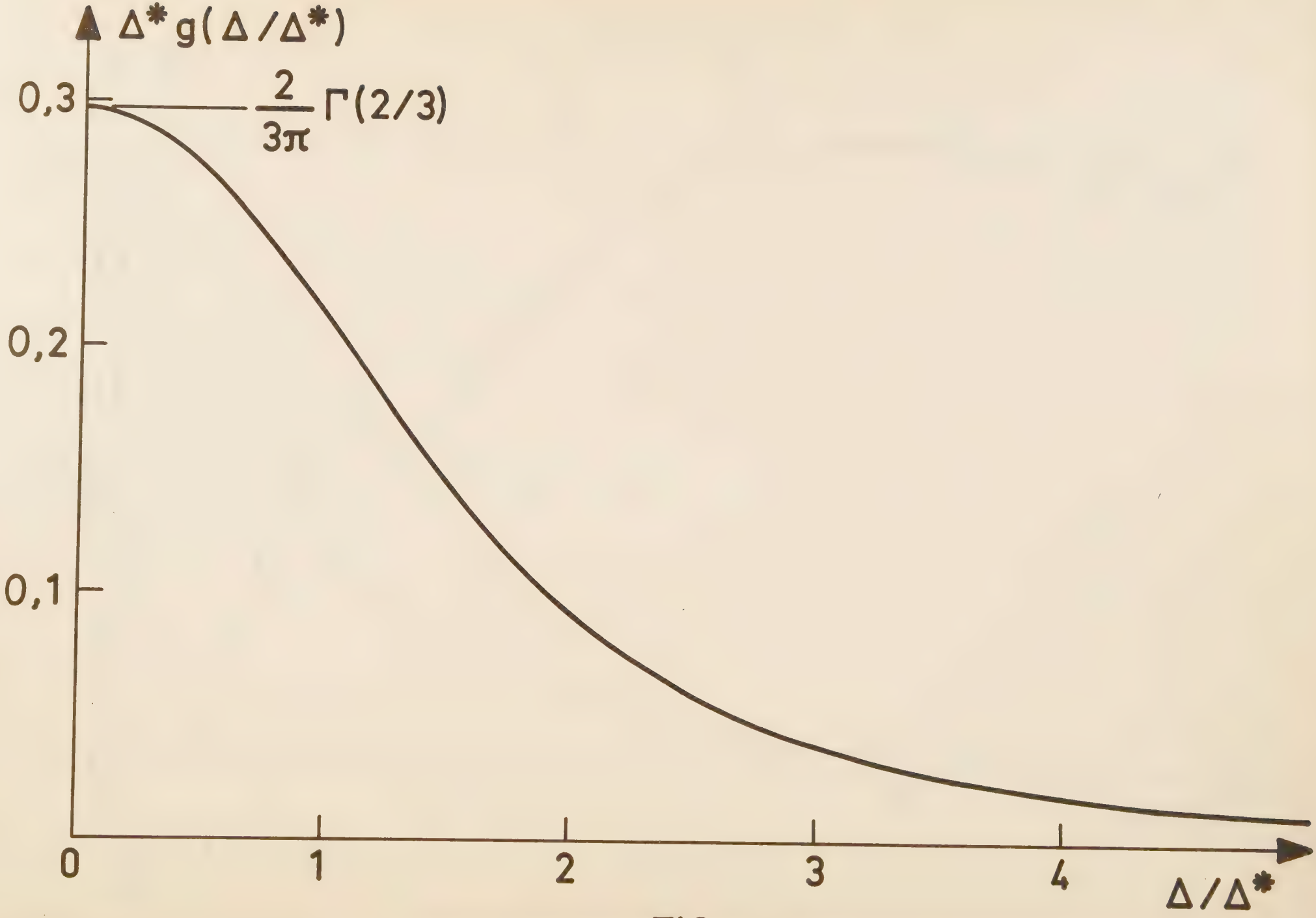


FIG - 34

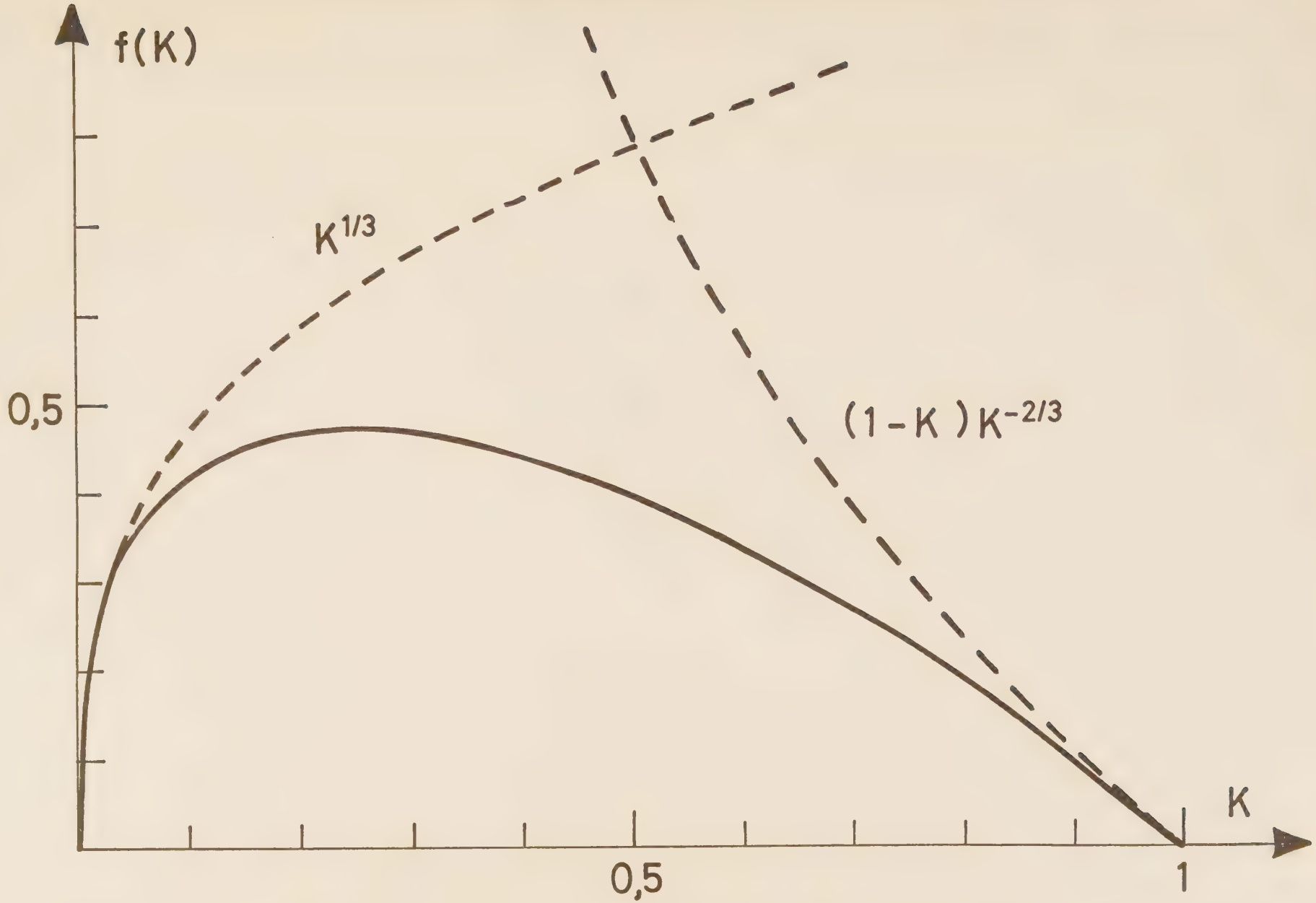


FIG-35

Vu et approuvé

ORSAY, le 18 octobre 1973

Le Vice-Président du Centre d'Orsay